

**Stereochemie und Rotationsbarrieren von Allylanionen
sowie Elektronentransfer-Reaktionen**

Nikolaus Buckl

1979

Stereochemie und Rotationsbarrieren von Allylanionen
sowie Elektronentransfer-Reaktionen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Nikolaus Buckl
aus München

1979



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Gernot Boche
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1979

Meinen Eltern und meiner Frau



Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. G. Boche

am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Mai 1975 bis September 1978 durchgeführt.

Herrn Dr. G. Boche danke ich herzlich für die stets erwiesene Unterstützung, die vielen wertvollen Diskussionen, die Förderung der Arbeit sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin den Damen und Herren des physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors, die rasch und zuverlässig die Spektren und Analysen anfertigten. Die Forschungspraktikanten, die mit Fleiß und Geschick am experimentellen Programm mitgearbeitet haben, seien auch erwähnt.

Herrn Prof. Dr. G. Binsch sei für die Überlassung der Rechenprogramme sowie Herrn Dr. D. Stephenson und Herrn Dr. D. Höfner für ihre Mithilfe bei der Auswertung vielmals gedankt.

Für die MO-Berechnungen bin ich Herrn Dr. H.U. Wagner sehr dankbar.

Schließlich sei auch Fräulein Sonja Nieberl für die Ausführung der Zeichnungen sehr herzlich gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I) <u>Stereochemie und Rotationsbarriere von 2-</u> <u>substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen</u>	1
A) Einleitung und Problematik	1
B) Ergebnisse und Diskussion	5
1. Herstellung und stereochemische Zuordnung der 2-substituierten 1,3-Diphenylpropene <u>16</u> ($R=i-C_3H_7$), <u>17</u> ($R=t-C_4H_9$), <u>18</u> ($R=C_6H_5$) <u>19</u> ($R=CH_2C_6H_5$), <u>24</u> ($R=CH_3$) und <u>25</u> ($R=C_2H_5$)	5
2. 1,3-Diphenyl-2-methyl-allylanion (<u>3</u>)	11
3. 1,3-Diphenyl-2-ethyl-allylanion (<u>6</u>)	18
4. 1,3-Diphenyl-2-benzyl-allylanion (<u>7</u>)	26
5. 1,3-Diphenyl-2-isopropyl-allylanion (<u>8</u>)	29
6. 1,3-Diphenyl-2-t-butyl-allylanion (<u>10</u>)	36
7. 1,2,3-Triphenyl-allylanion (<u>9</u>)	43
8. 1,3-Diphenyl-2-cyano-allylanion (<u>4</u>)	49
9. 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-2-cyano-allyl- anion (<u>5</u>)	53
10. 1,3-Diphenyl-2-aza-allylanion (<u>11</u>)	62
11. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion	64
a) Stereochemie	64
b) Ionenpaarcharakter	66
c) Allylanion-Rotationsbarriere	67
d) Cyclopropylanion-Allylanion-Ringöffnung	70
e) MO-Berechnungen (Vergleich Anion und Kation im Cyclopropylsystem und im Allylsystem)	71

II)	<u>Einfluß des Ionenpaarcharakters auf die Cyclopropylanion-Ringöffnung (am Beispiel des 2,3-<u>cis</u>,<u>trans</u>-Diphenyl- 1-isonitril-1-lithio-cyclopropans <u>39</u>)</u>	75
III)	<u>Elektronentransfer-Reaktionen von Allylanionen</u>	78
A)	Einleitung und Problemstellung	78
B)	Reduktion von 1,3-Diphenyl-allylanionen	82
1.	1,3-Diphenyl-allylanion (<u>2</u>)	82
2.	1,2,3-Triphenyl-allylanion (<u>9</u>)	86
a)	1,2,3-Trialkali-1,2,3-triphenyl-propan- tri-id (Trianion <u>52</u>)	86
b)	Reaktionen mit Elektrophilen ohne Elek- tronentransfer	89
c)	Reaktionen mit Elektrophilen mit Elek- tronentransfer	92
3.	1,3-Diphenyl-2-aza-allylanion (<u>11</u>)	98
C)	Oxidation von 1,3-Diphenyl-allylanionen	100
IV)	<u>Elektronentransfer-Reaktionen bei Ole- finen</u>	102
A)	Einleitung	102
B)	Reduktion der 2-substituierten 1,3-Di- phenylpropene	103
C)	Reduktion von 1,1,3,3-Tetraphenyl- propen (<u>74</u>)	107

1.	Umsetzungen in homogener Phase	107
2.	Umsetzungen in heterogener Phase	109
a)	Reduktion in Tetrahydrofuran bei +20°C	110
b)	Reduktion in Tetrahydrofuran bei -50°C	112
c)	Reduktionen in Diethylether	113
V)	<u>Experimenteller Teil</u>	118
A)	Allgemeines	118
1.	Physikalische Meßgeräte	118
2.	Analysen, Schmelz- und Siedepunkte	118
3.	Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases	118
4.	Bereitung der Basen	119
5.	Metalle	120
6.	Dickschichtchromatographie	120
B)	Herstellung der Ausgangssubstanzen	120
1.	<u>Z</u> - bzw. <u>E</u> -1,3-Diphenyl-2-methyl-propen (<u>24</u>)	120
a)	über 1,3-Diphenyl-2-methyl-propanol-(2) (<u>28</u>)	120
b)	über 2-Benzylpropionsäure (<u>20</u>) und 2-Ben- zyl-2-(α -hydroxybenzyl)-propionsäure (<u>22</u>)	121
2.	<u>Z</u> - bzw. <u>E</u> -2-Benzyl-1-phenyl-buten-(1) (<u>25</u>)	122
3.	<u>Z</u> - bzw. <u>E</u> -1,2,3-Triphenyl-propen (<u>18</u>)	123
a)	1,2,3-Triphenyl-propanol-(2) (<u>14</u>)	123
b)	[1,3-Bis-(Phenyl-D ₅)] -1,2,3-triphenylpro- panol-(2) ([D ₁₀] <u>14</u>)	123
c)	Umsetzung von Carbinol <u>14</u> zum <u>Z</u> - bzw. <u>E</u> - 1,2,3-Triphenyl-propen (<u>18</u>)	124

	Seite
d) [1,3-Bis-(Phenyl-D ₅)]-Z- bzw. E-1,2,3-propen ([D ₁₀] <u>18</u>)	124
4. 1,3-Diphenyl-2-benzyl-propen (<u>19</u>)	124
a) 2-Benzyl-1,3-diphenyl-propanol-(2) (<u>15</u>)	124
b) Dehydratisierung von Carbinol <u>15</u>	124
5. Z- bzw. E-2-Benzyl-3-methyl-1-phenyl-buten-(1) (<u>16</u>)	125
a) 2-Benzyl-3-methyl-1-phenyl-butanol-(2) (<u>12</u>)	125
b) [2-Benzyl-D ₅ , 1-Phenyl-D ₅] -2-benzyl-3-methyl-1-phenyl-butanol-(2) ([D ₁₀] <u>12</u>)	125
c) Dehydratisierung von 2-Benzyl-3-methyl-1-phenyl-butanol-(2) (<u>12</u>)	125
d) [2-Benzyl-D ₅ , 1-Phenyl-D ₅] -2-benzyl-3-methyl-1-phenyl-buten-(1) ([D ₁₀] <u>16</u>)	126
6. Z- bzw. E-2-benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-buten-(1) (<u>17</u>)	126
a) 2-Benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-butanol-(2) (<u>13</u>)	126
b) [2-Benzyl-D ₅ , 1-Phenyl-D ₅] -2-benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-butanol-(2) ([D ₁₀] <u>13</u>)	127
c) Dehydratisierung von 2-Benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-butanol-(2)	127
d) [2-Benzyl-D ₅ , 1-Phenyl-D ₅] -2-benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-buten-(1) ([D ₁₀] <u>17</u>)	127
e) Darstellung von [2-Benzyl-ortho-D ₁ , 1-Phenyl-ortho-D ₁] -2-benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-buten-(1) ([D ₂] <u>17</u>)	127
7. N-Benzyliden-benzylamin (<u>35</u>)	128
8. Darstellung der Cyclopropane	128

	Seite
a) 2,3- <u>cis</u> , <u>trans</u> -Diphenylcyclopropan-1-carbonitril (<u>30</u>)	128
b) 2,3- <u>cis</u> , <u>trans</u> -Bis-(p-methoxyphenyl)-cyclopropan-1-carbonitril (<u>33</u>)	128
c) 2,3- <u>cis</u> , <u>trans</u> -Diphenylcyclopropan-1-isonitril (<u>38</u>)	130
C) Herstellung der 2-substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen mit Lithium als Gegenion	132
1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ¹ H-NMR-Untersuchungen	132
2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für präparative Umsetzungen	132
3. ¹ H-NMR-Spektren der 1,3-Diphenyl-allylanionen in [D ₈] THF	133
4. Protonierung und Deuterierung der 2-substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen	136
5. Berechnung der Aktivierungsparameter der Allylanionrotation	137
6. Versuche zum Ionenpaarcharakter der untersuchten Allylanionen	141
D) Umsetzungen von Cyclopropanen mit Stickstoffbasen	142
1. 2,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-1-cyano-cycloprop-1-yl-anion	142
2. 2,3- <u>cis</u> , <u>trans</u> -Diphenyl-1-isonitril-1-lithio-cyclopropan (<u>39</u>)	143

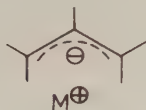
E)	Elektronentransfer-Reaktionen von	
	1,3-Diphenyl-allylanionen	144
1.	1,3-Diphenyl-1,2,3-trikalium-propan- tri-id (<u>49</u>) und 1,3-Dikalium-(2,2-bis- kaliumbenzyl)-propan-di-id (Tetraanion <u>50</u>)	144
2.	1,2,3-Trialkali-1,2,3-triphenyl-propan- tri-id (Trianion <u>52</u>)	146
a)	Herstellung aus 1,2,3-Triphenyl-allyl- anion (<u>9</u>) und Metall	146
b)	Herstellung aus 1,2,3-Triphenyl-allyl- anion (<u>9</u>) und Alkali-Dihydronaphthalid- lösung	146
c)	Herstellung aus 3-Methoxy-1,2,3-triphe- nylpropen (<u>54</u>)	146
d)	Umsetzungen des Trianions <u>52</u> ohne Elek- tronentransfer	147
e)	Umsetzungen des Trianions <u>52</u> unter Elek- tronentransfer	150
3.	1,2,3-Trilithio-1,3-diphenyl-2-azapropan (Trianion <u>65</u>) und N,N'-Dilithio-N,N'- di-(lithiobenzyl)-1,2-diphenyl-1,2-diami- noethan (Tetraanion <u>66</u>)	153
a)	Herstellung	153
b)	Protonierung bzw. Deuterierung der Reak- tionslösung	153
4.	Oxidation von 1,3-Diphenyl-allylanionen <u>8</u> ($R=i-C_3H_7$), <u>9</u> ($R=C_6H_5$), <u>10</u> ($R=t-C_4H_9$) und <u>11</u> (2-Aza-allylanion)	154

	Seite
F) Elektronentransfer-Reaktionen von Olefinen	155
a) Umsetzungen von 2-substituierten 1,3-Diphenylpropenen <u>26</u> (R=H), <u>24</u> (R=CH ₃), <u>16</u> (R=i-C ₃ H ₇), <u>17</u> (R=t-C ₄ H ₉) und <u>18</u> (R=C ₆ H ₅) mit Metall	155
b) Elektronentransfer-Reaktionen mit 1,1,3,3-Tetraphenylpropen (<u>74</u>)	158
Zusammenfassung	163
Literaturverzeichnis	166

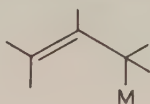
I. Stereochemie und Rotationsbarrieren von 2-substituierten 1,3-Diphenylallylanionen

A) Einleitung und Problematik

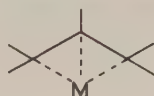
Organometallische Allylverbindungen können in Form von Ionenpaaren (Ia), als σ -gebundene Monohapto- (Ib) oder als π -gebundene Trihaptoverbindungen (Ic) vorliegen ¹⁾. Freie Allylanionen existieren höchstens in einer untergeordneten Konzentration.



(Ia)



(Ib)

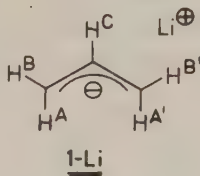


(Ic)

Wenn Ionenpaare vorliegen, spielt deren Charakter eine entscheidende Rolle ²⁾. Tritt nämlich eine Z/E-Isomerisierung ein, so beobachtet man im Falle eines solvensgetrennten Ionenpaares - dessen Eigenschaften denjenigen eines freien Ions am ähnlichsten sind - die Rotation um eine allylanionische CC-Bindung ³⁾, sofern das Gegenion in den Übergangszustand der Rotation nicht eingreift. Kann jedoch eine deutliche Wechselwirkung zwischen Kation und Anion durch das Lösungsmittel nicht verhindert werden, so liegen Kontaktionenpaare vor bzw. das Gegenion nimmt im Übergangszustand Kontakt mit dem Anion auf. Eine Isomerisierung macht sich dann durch eine starke Kation- ⁴⁾ und/oder Lösungsmittelabhängigkeit bemerkbar ^{4b,4c,5)}. Es ist klar, daß nun nicht mehr die Rotationsbarriere um die allylanionische CC-Bindung ermittelt wird.

Die folgenden Literaturbeispiele geben einen Ausschnitt über die bisher gefundenen ¹H-NMR-spektroskopischen Verhältnisse bei allylorganometallischen Verbindungen. So zeigt Allylmagnesiumbromid in Diethylether zwischen -80 und +33°C ein ¹H-NMR-Spektrum vom AB₄-Typ ⁶⁾. Magnetisch äquivalente α - und γ -Protonen findet man auch im β -Methylallylmagnesiumbromid ⁷⁾, Diallylmagnesium (von -120 bis +37°C) ⁸⁾, Diallylcadmium (von -100 bis -10°C) ⁹⁾ und Diallylzink (von -40 bis +100°C) ¹⁰⁾.

Im Gegensatz dazu weist Allyllithium (1-Li) bei -87°C in Tetrahydrofuran (THF) ein AA'BB'C-System auf. Erst bei höherer Temperatur stellt sich ein AB₄-System ein ¹¹⁾. Dies ist nur damit zu vereinbaren, daß bei -87°C eine symmetrische, ionische Verbindung vorliegt, während bei höheren Temperaturen rasche Austauschvorgänge stattfinden:



Die Aktivierungsenergie E_A der H-Äquibrierung wurde in Diethylether bzw. in Tetrahydrofuran zu $10.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. Ähnlich verhält sich das Kaliumsalz (1-K) in Tetrahydrofuran, wo eine freie Aktivierungsenergie $\Delta G_{60}^{\ddagger}$ von $\geq 17.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $71.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden wurde ¹²⁾. Alle diese Beispiele zeigen deutlich die Abhängigkeit der dynamischen Prozesse vom Kation ¹³⁾, so daß eine Aussage über Rotationsbarrieren von "Allylanionen" nicht zulässig ist. Auf Grund der Untersuchungen am Fluorenylanion sollten solvensgetrennte Ionenpaare dann begünstigt sein, wenn Lithium das Gegenion ist ^{4b)} und gute Donorsolventien ²⁾ verwendet werden. Des weiteren spielt das Anion eine Rolle. Das Beispiel des Benzofluorenylnatriums zeigte, daß die bessere mesomere Stabilisierung der negativen Ladung den Anteil an solvensgetrennten Ionenpaaren gegenüber Fluorenylnatrium erhöhte ^{4b)}. Ähnliches zeigt der Vergleich von Phenyl-allyllithium ¹⁴⁾ mit 1,3-Diphenyl- und 1,3-Diphenyl-2-methyl-allyllithium ¹⁵⁾. Die Einführung der zweiten Phenylgruppe bewirkt das praktisch quantitative Vorliegen von solvensgetrennten Ionenpaaren ($\geq 98\%$), während Phenyl-allyllithium Kontaktionenpaare bildet. Solange die ausgedehnte Delokalisierung von 1,3-Diphenyl-allylanionen durch Substituenten an C² nicht gestört wird, sollten diese substituierten Allyllithiumverbindungen etwa in Tetrahydrofuran ebenfalls als solvensgetrennte Ionenpaare vorliegen und damit echte Aussagen über

die Rotationsbarriere der allylanionischen CC-Bindung in diesem Fall gestatten.

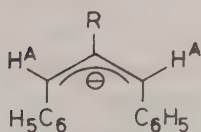
Als weiterer wichtiger Aspekt neben der Rotationsbarriere ergibt sich die Frage der Konfiguration. Bevor deshalb die Situation bei den bisher bekannten 1,3-Diphenylallylanionen näher erläutert wird, möchte ich jedoch auf die von mir statt der Z,E-Nomenklatur benützte endo,exo-Bezeichnungsweise, die übersichtlicher ist, eingehen. Für die gleiche relative Konfiguration der Phenylreste kann nämlich im Rahmen der Z,E-Nomenklatur je nach Art des Restes R an C² die Bezeichnung wechseln, bei der endo,exo-Nomenklatur jedoch nicht. Folgende Beispiele sollen dies verdeutlichen:



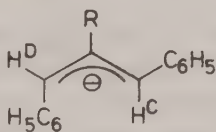
R=CH₃: (E,E)-3

R=CN: (Z,Z)-4

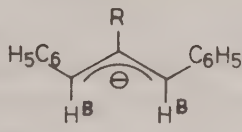
Um innen- bzw. außenstehende Phenylringe rasch zuordnen zu können, werden deshalb stets die dafür geeigneteren Bezeichnungen endo bzw. exo verwendet.



endo,endo

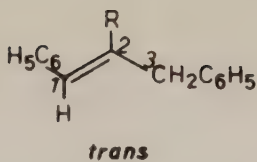
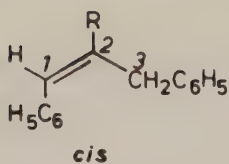


endo,exo

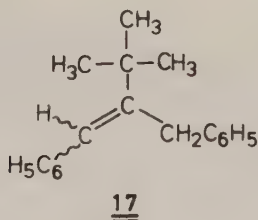


exo,exo

Da dieselben Schwierigkeiten bei den entsprechenden Olefinen auftreten, wird bei diesen die Bezeichnung cis bzw. trans benützt. Sie bezieht sich auf die Stellung des Phenylrestes an C¹ zum Benzylrest an C².

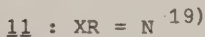
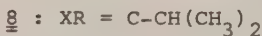
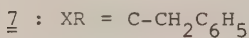
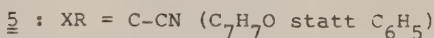
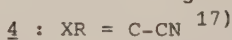
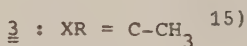
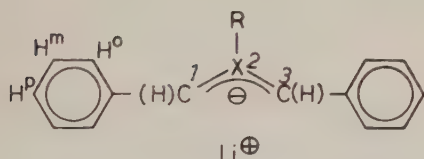


Der Übersichtlichkeit wegen wird die Bezeichnung Propen immer beibehalten. Olefin 17 müßte den IUPAC-Regeln zufolge als substituiertes Buten bezeichnet werden.



Doch zurück zu den 1,3-Diphenylallylanionen. Im 2-unsubstituierten Anion (2-Li) konnte nach genaueren Untersuchungen von SCHNEIDER gezeigt werden, daß bei Temperaturen über $+30^{\circ}\text{C}$ eine deutliche Linienverbreiterung im Allylteil des ^1H -NMR-Spektrums auftritt, die sich als reversibel erweist und durch das mobile Gleichgewicht zwischen der endo,exo- und der exo,exo-Konfiguration verursacht wird ^{16a}). Letztere ist dabei die vorherrschende geometrische Anordnung ^{16b}). Beim 2-Methyl- wie beim 2-Cyano-substituierten 1,3-Diphenylallylanion (3-Li bzw. 4-Li) konnte eine starke Temperaturabhängigkeit im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden ^{15, 17}). Dabei zeigte es sich, daß in beiden Fällen bevorzugt die endo,exo-Konfiguration vorliegt ($\geq 90\%$). Eine systematische Untersuchung schien deshalb ratsam, weil das 2-Phenyl- und das 2-*t*-Butyl-substituierte 1,3-Diphenylallylanion (9-Li bzw. 10-Li) hergestellt wurden ^{18, 15}), eine genaue Untersuchung der Konfiguration sowie der Rotationsbarriere jedoch nicht durchgeführt wurde.

Die folgenden substituierten 1,3-Diphenylallylanionen wurden deshalb hergestellt und bezüglich Konfiguration, Rotationsbarriere und Ionenpaarcharakter untersucht. Die ortho-, meta- und para-Protonen der Phenylreste an C¹ bzw. C³ werden im folgenden mit H^o, H^m und H^p abgekürzt.



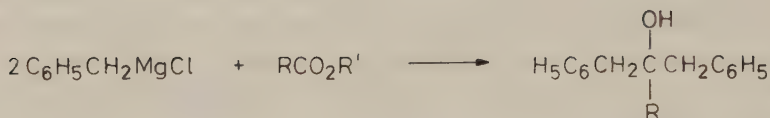
B) Ergebnisse und Diskussion

1. Herstellung und stereochemische Zuordnung der 2-substituierten 1,3-Diphenylpropene

Herstellung:

Mit Ausnahme der Cyano-substituierten Allylanionen 4 bzw. 5 wurden alle übrigen durch Deprotonierung der entsprechenden Propene hergestellt. Diese wurden auf zwei Wegen erhalten.

a) Umsetzung von zwei Moläquivalenten Benzylmagnesiumchlorid mit dem entsprechenden Ester RCO₂R' zum Carbinol und anschließende Dehydatisierung lieferte das cis/trans-Gemisch der Propene. Im Fall von R = CH₃²²⁾ und R = C₂H₅²³⁾ tritt Wasserabspaltung auch unter Beteiligung von R ein. Die Abtrennung des Nebenproduktes gelingt nur durch präperative Gaschromatographie. Hier erwies sich deshalb Methode b) als günstiger.



12, 13, 14, 15



12 R = CH(CH₃)₂

13 R = C(CH₃)₃

14 R = C₆H₅²⁰⁾

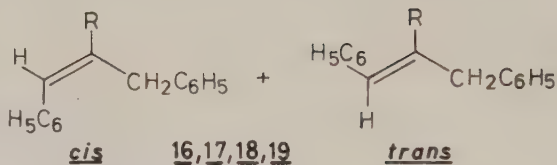
15 R = CH₂C₆H₅²⁰⁾

16 R = CH(CH₃)₂

17 R = C(CH₃)₃

18 R = C₆H₅¹⁸⁾

19 R = CH₂C₆H₅²¹⁾

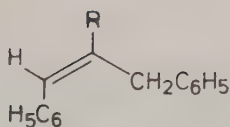
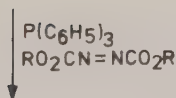
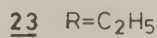
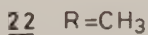
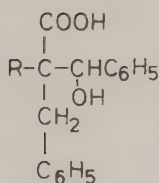
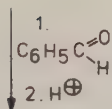
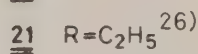
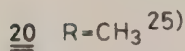
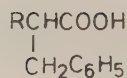
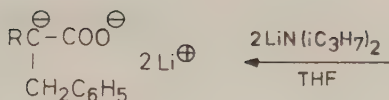
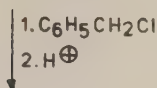
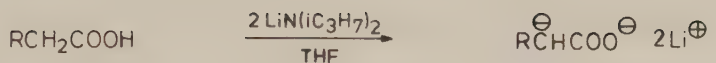


b) Deprotonierung der substituierten Essigsäuren RCH₂COOH zum Endiolat, Alkylierung mit Benzylchlorid; dann erneute Umsetzung zum Endiolat, das nun mit Benzaldehyd zur α-Hydroxycarbonsäure 22 bzw. 23 umgewandelt wurde ²⁴⁾.

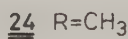
Für die Dehydratisierung und Decarboxylierung der Säuren 22 und 23 hat sich Azodicarbonsäureester in Gegenwart von Triphenylphosphin bewährt ²⁷⁾. Nach destillativer bzw. chromatographischer Reinigung fielen die Propene 24 und 25 als cis/trans-Gemisch an.

Stereochemie:

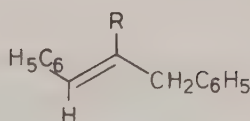
Tabelle 1 gibt die chemischen Verschiebungen der Benzyl- und Vinyl-Wasserstoffe im ¹H-NMR-Spektrum wieder. Alle Werte sind in δ (ppm) angegeben, bezogen auf δ = 0 für Tetramethylsilan (TMS). Dies gilt auch für alle weiteren ¹H-NMR-Signale. Außerdem ist das bei der Herstellung der Propene entstandene cis-trans-Verhältnis (Methode a) oder b)) angegeben.



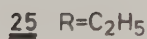
cis



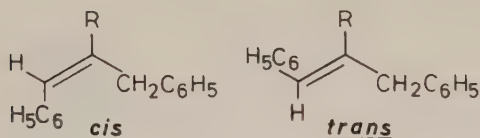
+



trans



Tab.1 : Chemische Verschiebungen (δ -Werte) der vinyllischen und benzyllischen Protonen in den cis- bzw. trans-Propenen (Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff)



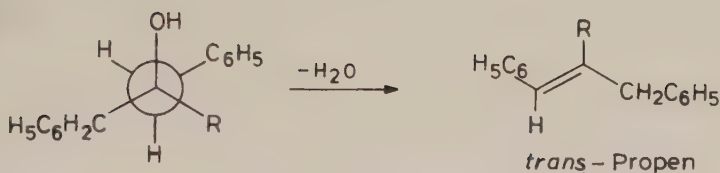
R		Vinyl	Benzyl	Vinyl	Benzyl	cis:trans (Methode)
H	<u>26</u>	6.50	3.62	6.40	3.50 ¹⁶⁾	--
CH ₃	<u>24</u>	6.44	3.60	6.30	3.33	25:75 (a)
		(6.52)	(3.58)	(6.34)	(3.39) ²⁹⁾	
C ₂ H ₅	<u>25</u>	6.46	3.60	6.23	3.46	50:50 (b)
CH(CH ₃) ₂	<u>16</u>	6.52	3.64	5.98	3.43	58:42 (a)
C(CH ₃) ₃	<u>17</u>	6.72	3.70	6.20	3.50	75:25 (a)
C ₆ H ₅	<u>18</u>	-*	4.05	6.32	3.70	75:25 (a)
		(-)	(4.00)	(6.35)	(3.65) ¹⁸⁾	
CN	<u>28</u>	7.40	3.80	6.80	3.50 ¹⁷⁾	-
CO ₂ CH ₃	<u>27</u>	7.90	3.90	6.60	3.70 ²⁸⁾	-

* unter Aromatensignal

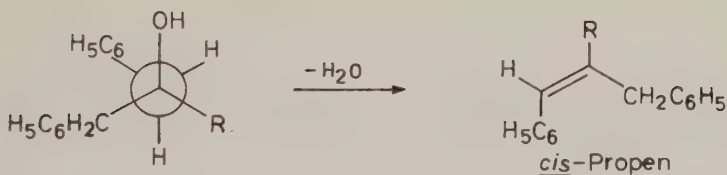
Die cis- bzw. trans-Zuordnung geschah folgendermaßen:

1. Bei R = C₆H₅ bzw. R = H ist die Zuordnung bekannt ^{18,16)}.

2. Die nachfolgenden Newman-Projektionen machen deutlich, daß mit zunehmender sterischer Beanspruchung durch R der cis-Anteil bei der Dehydratisierung ansteigen sollte. Die letzte Spalte der Tab.1 bestätigt diese Vorhersage.



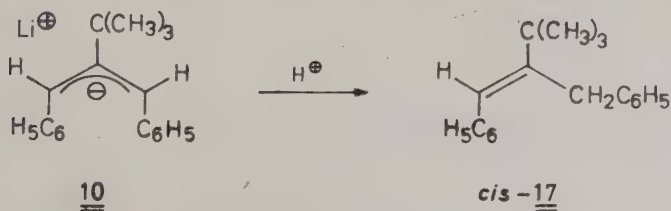
R sterisch wenig anspruchsvoll



R sterisch anspruchsvoll

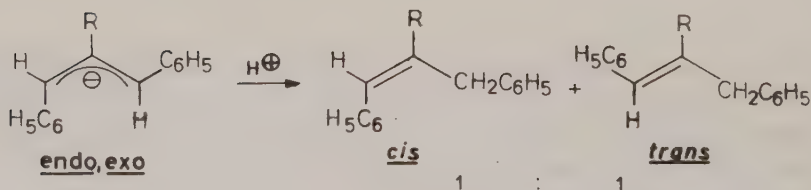
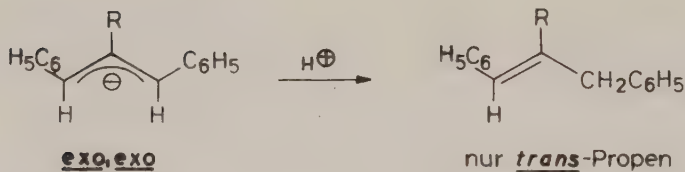
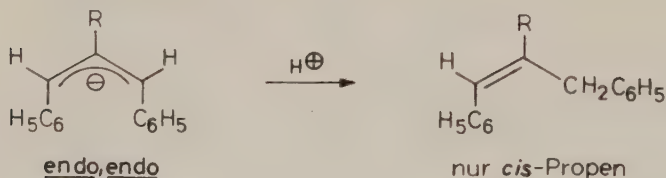
3. Bei allen Propenen erscheinen die chemischen Verschiebungen der Vinyl- und auch der Benzylwasserstoffe des trans-Propens bei höherem Feld. Dies wurde auch für das 2-unsubstituierte, 2-Carbo-methoxy- und 2-Cyano-substituierte Propen gefunden ^{16,28,17}). Deren NMR-Daten wurden deshalb auch in die Tab.1 aufgenommen.

4. Bei Propen 17 muß die angegebene Zuordnung richtig sein, weil bei Angriff des Protons an C¹ bzw. C³ des ausschließlich vorliegenden endo,endo-Allylanions 10 nur cis-Propen 17 entstehen kann.



Wie die Stereochemie der verschieden konfigurierten 1,3-Diphenylallylanionen mit derjenigen der 1,3-Diphenylpropene verknüpft ist, zeigt Schema I.

Schema I



Daß dies der Fall ist, geht aus Arbeiten von MARTENS und SCHNEIDER hervor. Es zeigte sich nämlich, daß im Falle der 1,3-Diphenylallylanionen 4 bzw. 2 die mittels Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten prozentualen Anteile der Isomeren mit dem aus der Protonierung entstehenden cis/trans-Gemisch der Propene 28 bzw. 26 ausgezeichnet korrelierten ^{17,16}).

Diese Befunde sind deshalb so wichtig, weil sie im folgenden für die Analyse der Stereochemie von 1,3-Diphenyl-allylanionen und -propenen herangezogen werden konnten.

Die 2-Cyano-substituierten Allylanionen 4 und 5 wurden durch Ringöffnung der entsprechenden Cyclopropylanionen erhalten. Deren Herstellung wird in den entsprechenden Abschnitten besprochen.

2. 1,3-Diphenyl-2-methyl-allylanion (3)

Umsetzung von cis/trans-1,3-Diphenyl-2-methylpropen (24) mit Lithiumcyclohexylisopropylamid (LCIA) ³⁰⁾ in Tetrahydrofuran bei 20°C ergab nach 4-std. Rühren eine dunkelrote Lösung. Das ¹H-NMR-Spektrum bei 25°C in deuteriertem Tetrahydrofuran ist mit demjenigen identisch, das bereits früher durch Deprotonierung mit n-Butyllithium (n-BuLi) erhalten wurde ¹⁵⁾. Bei -36°C findet man ein Multiplett bei $\delta = 6.30 - 7.00$ (H^O und H^m), während die para-Wasserstoffe die auf Grund der Delokalisierung der negativen Ladung zu erwartende Hochfeldverschiebung ³¹⁾ zu $\delta = 5.77 - 6.19$ zeigen, Abb. 1a. Im Bereich der Allylwasserstoffatome findet man drei Signale bei $\delta = 4.07$, 4.83 und 5.36. Abb. 1b zeigt die Ausschnitt-vergrößerten Allylsignale. Diejenigen bei 4.07 bzw. 5.36 sind auf Grund gleicher Intensität dem endo,exo-Allylanion 3 zuzuordnen, das zu 92% vorliegt. Im unsubstituierten 1,3-Diphenylallylanion 2 konnte SCHNEIDER H^C und H^D in der endo,exo-Form mittels der Kopplungskonstanten eindeutig identifizieren ¹⁶⁾. Im Falle der 2-substituierten 1,3-Diphenylallylanionen treten zwar diese nicht mehr auf, doch sollten sich die chemischen Verschiebungen von H^C und H^D nicht grundlegend ändern. Damit ist die hier getroffene Zuordnung allerdings nicht in Einklang mit derjenigen von YOUNG ¹⁵⁾. Für das Signal bei $\delta = 4.83$ kommen das exo,exo-, das endo,endo- oder ein Gemisch beider Isomeren in Frage. Eine Aussage hierzu lieferte die Protonierung. Gemäß Schema I ergibt das exo,exo-Anion 3 nur trans-Propen 24, während man aus dem endo,endo-Anion 3 nur das cis-Propen 24 erhalten sollte.

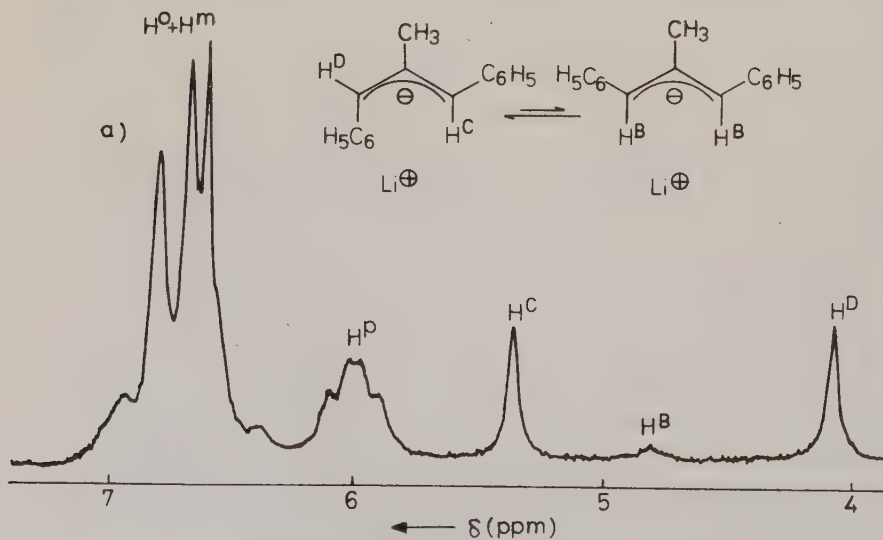
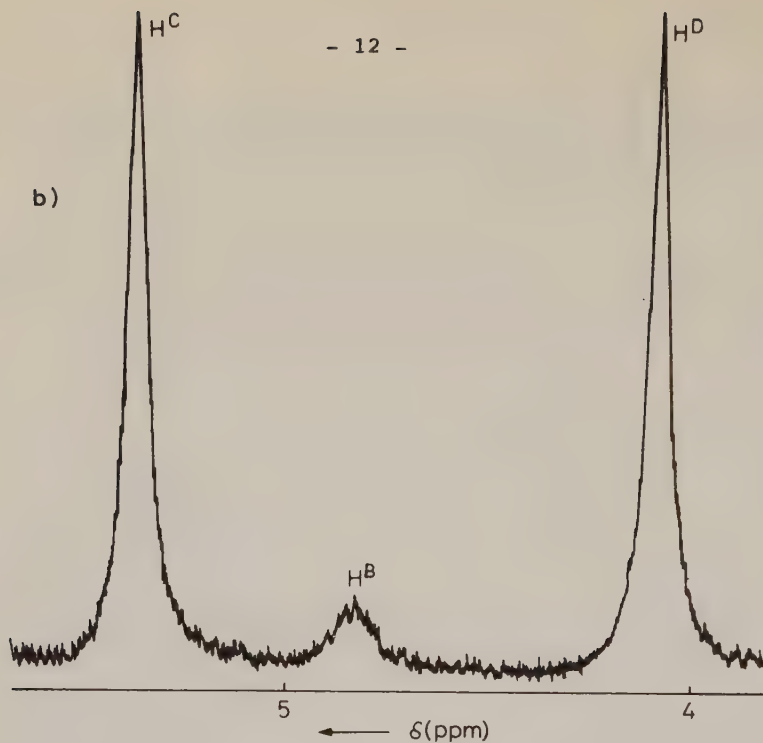


Abb. 1 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-methyl-allylanions (3) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -36°C , Gegenion Lithium a) - Allyl-bereich gedehnt b)

Führt man die Protonierung mit Wasser bei 20°C oder mit Essigsäure bei -30°C durch, so ergibt sich ein cis/trans-Gemisch der Propene 24 von 42:58 bzw. 43:57 in 95-proz. Ausbeute, Abb. 2. Analoges gilt für die Deuterierung. Damit aber liegt neben dem endo-exo-Anion 3 nur noch das exo,exo-Anion 3 vor. Das gemäß Schema I zu fordernde Verhältnis von 46:54 ist mit dem gefundenen in guter Übereinstimmung.

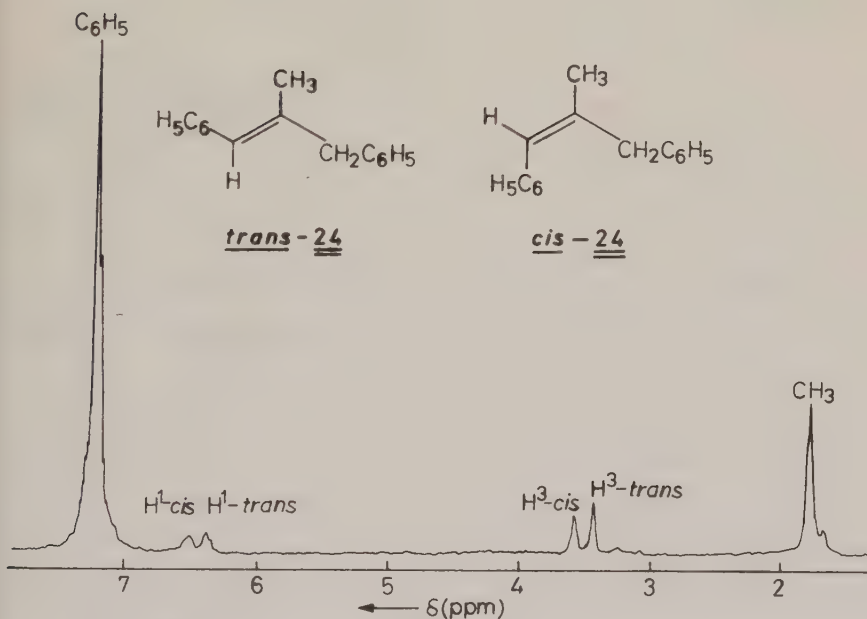
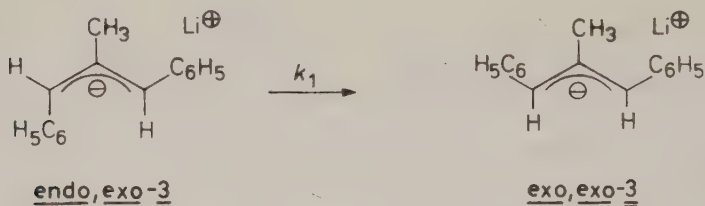


Abb. 2 : ^1H -NMR-Spektrum des cis/trans-Gemisches von 1,3-Diphenyl-2-methylpropen (24) in Tetrachlorkohlenstoff mit TMS als internem Standard

Erhöhte man bei der Aufnahme des NMR-Spektrums die Temperatur von -36° auf -15°C , bewirkte dies zunächst das Verschwinden des Signals bei $\delta = 4.83$, ehe bei Temperaturen oberhalb -10°C die beiden anderen Allylsignale zunehmend breiter wurden. Bei $28 \pm 4^{\circ}\text{C}$ ist der Koaleszenzpunkt erreicht ³²⁾, Abb. 3. Diese dynamischen Prozesse erwiesen sich als reversibel.

Die mit Hilfe des Computerprogrammes DNMR 2* errechneten Spektren sowie die dazu gehörenden Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung des endo,exo-Allylanions 3 zum exo,exo-Anion 3 sind ebenfalls mit angegeben.

Mit Hilfe der ARRHENIUS- und der EYRING-Gleichung ließen sich folgende kinetischen Daten ermitteln ³³⁾:



$E_A = 16.0 \pm 2.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$67.2 \pm 11.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger = 15.5 \pm 2.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$65.1 \pm 9.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger = 4.0 \pm 9.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$17.0 \pm 38.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\log A = 14.1 \pm 2.0$	
$\Delta G_{273}^\ddagger = 14.2 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$59.7 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Fehlerbetrachtung: Ein schwerwiegender Nachteil dieser Messungen liegt in der mangelnden Temperaturkonstanz während der Messung. Es traten nämlich Schwankungen bis zu zwei Grad auf. Für die Linienformanalyse wurde ein Fehler von 15% angenommen. Mit Berücksichtigung dieser Abweichungen konnten aus der graphischen Darstellung die Fehler für E_A bzw. $\Delta H^\ddagger$ ermittelt werden (Details siehe experimenteller Teil).

* Für die Überlassung der Rechenprogramme sei Prof. Dr. G. BINSCH herzlich gedankt.

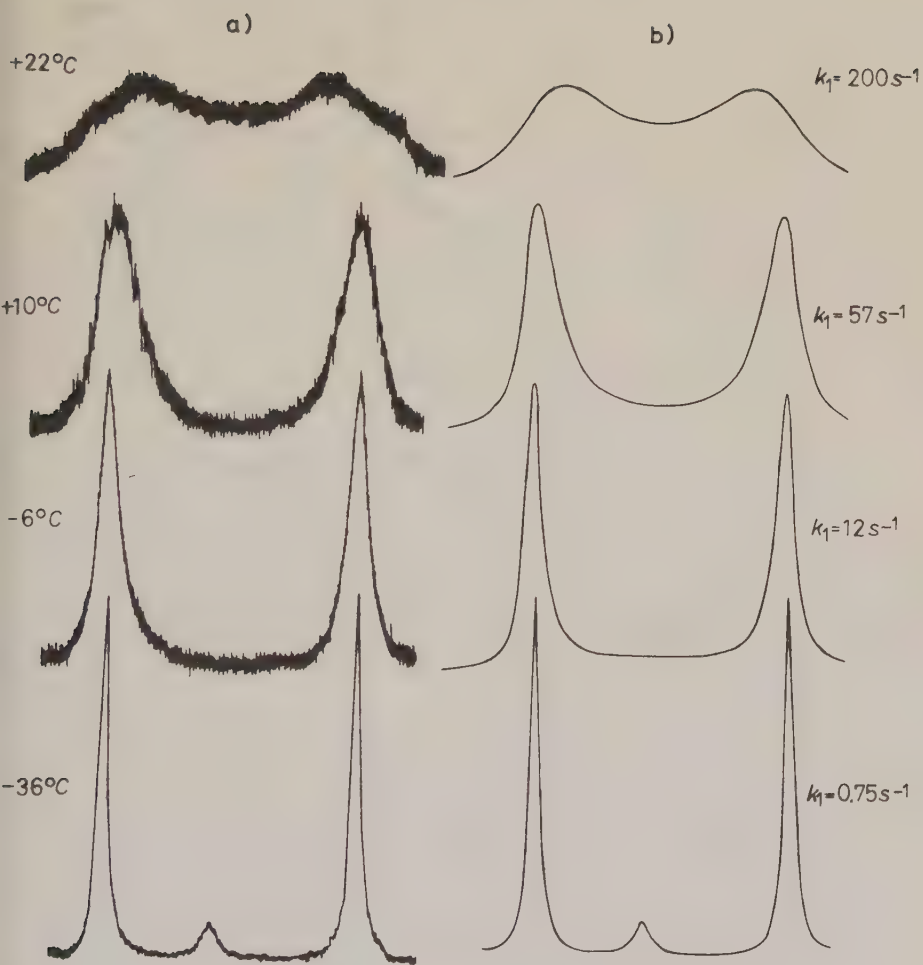


Abb. 3 : Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Allylsignale des 1,3-Diphenyl-2-methyl-allylanions (3) in $[\text{D}_8]\text{THF}$
a) gemessene, b) berechnete Linienformen

Es zeigte sich, daß neben der Aktivierungsenergie E_A und der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ vor allem der Wert für die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ mit einem relativ großen Fehler behaftet ist. Damit konnten über die Ergebnisse von YOUNG ¹⁵⁾ hinaus - er beobachtete lediglich die Koaleszenz - die kinetischen Daten für die Allylrotation von 3 ermittelt werden. Des weiteren gelang der Nachweis, daß das endo,exo-Allylanion 3 lediglich das Hauptprodukt ist.

Dies bedeutet aber, daß die Benutzung der Gleichung von GUTOWSKY und HOLM ³⁴⁾ zur Ermittlung der freien Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ für die Topomerisierung des Allylanions aus der Koaleszenztemperatur hinfällig ist.

Bliebe noch die Frage nach dem Ionenpaarcharakter. Liegt das Allylanion 3 wirklich als solvensgetrenntes Ionenpaar vor?

Die Literatur liefert hierzu widersprüchliche Aussagen. So kommt YOUNG auf Grund von spektroskopischen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß das Anion 3 mit Lithium als Gegenion in Tetrahydrofuran solvensgetrennt vorliegt ¹⁵⁾. Andererseits wird in einer späteren Untersuchung von mehreren 2-substituierten 1,3-Diphenylallylanionen vom selben Autor gerade für Anion 3 der größte Kontaktionenpaaranteil postuliert ³⁵⁾.

Es wurde deshalb das Allylanion 3 mit drei Moläquivalenten Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) - bezogen auf eingesetzte Basenmenge - versetzt. Die ¹H-NMR-Spektren des Allylbereiches mit bzw. ohne diesen Zusatz bei verschiedenen Temperaturen zeigt Abb. 4 . Wie man sehen kann, wird in Anwesenheit von Hexamethylphosphorsäuretriamid die Rotation geringfügig erschwert. Ein Vergleich mit den berechneten Spektren von Abb. 3 lehrt aber, daß dem Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten allenfalls ein Faktor von 2-3 zu Grunde liegt.

Dies aber zeigt, daß das Allylanion 3 bevorzugt als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt; die Rotationsbarriere entspricht damit annähernd derjenigen im delokalisierten Anion 3 . Ein eventuell vorhandener geringer Kontaktionenpaaranteil wirkt sich auf die Kinetik der Rotation kaum aus. Ein ähnliches Ergebnis erhielt SCHNEIDER ^{16a)} bei der Untersuchung von Allylanion 2 .

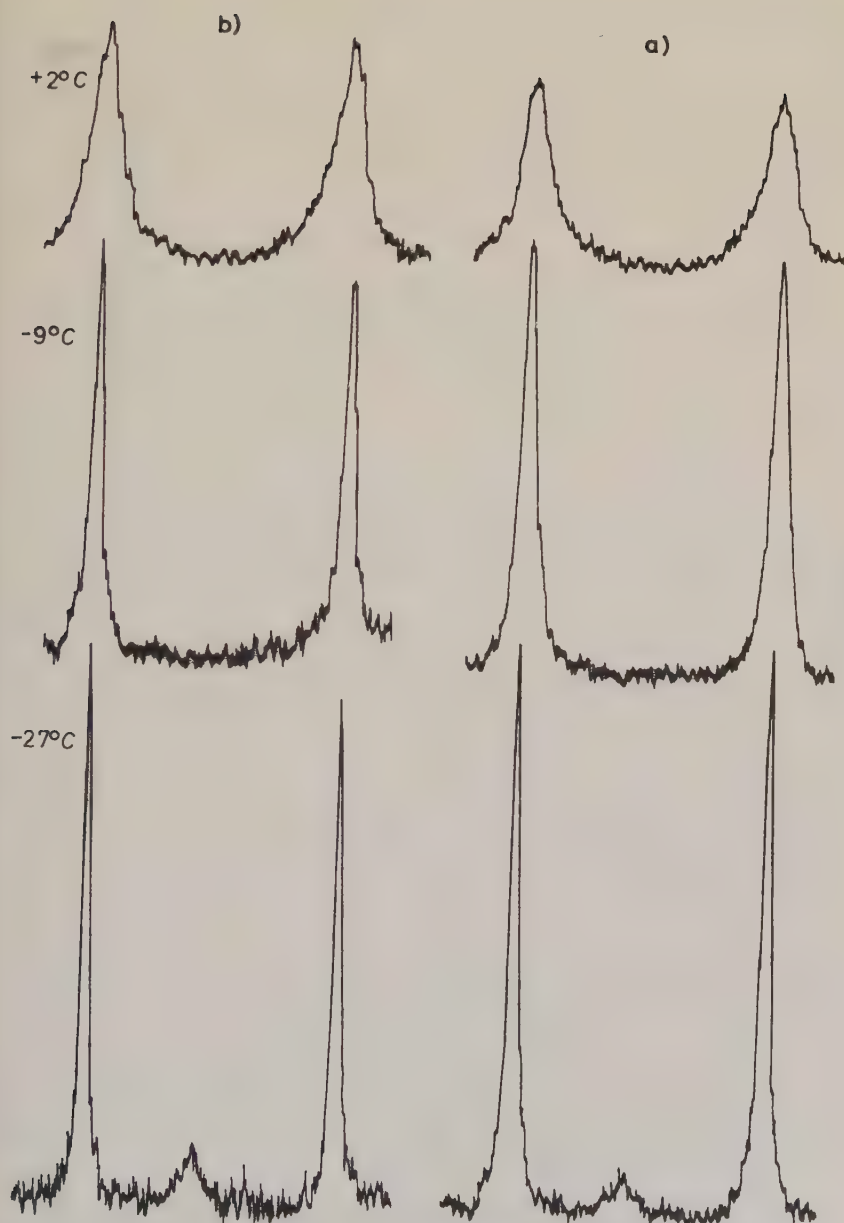
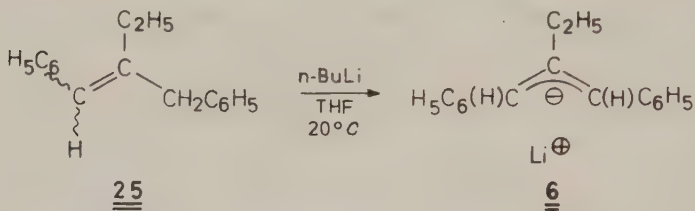


Abb. 4 : Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Allylwasserstoffsignale des 1,3-Diphenyl-2-methyl-allylanions (3) (Gegenion Lithium) a) in $[\text{D}_8]\text{THF}$, b) in $[\text{D}_8]\text{THF/HMPT}$

3. 1,3-Diphenyl-2-ethyl-allylanion (6)

Versetzt man ein cis/trans-Gemisch von 1,3-Diphenyl-2-ethyl-propen (25) mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei 20°C, so färbt sich die Lösung rot. Nach einigen Stunden liegt ausschließlich das Allylanion 6 vor.



Bei Verwendung von deuteriertem Lösungsmittel kann 6 wieder ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Neben einem Multiplett bei $\delta = 6.60$ (H^{o} und H^{m}) findet man im Spektrum bei 25°C die para-Wasserstoffe bei $\delta = 6.00$. Bei $\delta = 4.80$ erscheint das breite Signal der Allylwasserstoffe und bei $\delta = 2.38$ ist das Quartett ($J = 3.7 \text{ Hz}$) der CH_2 -Gruppe zu finden, Abb. 5. Das bei 25°C breite Signal der Allylprotonen wird bei Temperaturen um -60°C in fünf Signale aufgespalten, Abb. 6a (Abb. 6b zeigt nur den Allylwasserstoffbereich). Die Zuordnung der Signale bei 5.30 und 4.10 als solche des endo,exo-Allylanions 6 ist auf Grund gleicher Intensität und durch Vergleich mit den übrigen Allylanion-Spektren gesichert. Erstaunlich ist jedoch, daß eines der beiden anderen Isomeren - das exo,exo- oder das endo,endo-Anion 6 - die zweizählige Symmetrieachse verliert, so daß die beiden Allylwasserstoffatome verschiedene chemische Verschiebungen zeigen. Sonst müßte nämlich maximal ein Vierlinienspektrum auftreten. Eine Beeinflussung der Rotation um die $\text{C}^2\text{-C}_2\text{H}_5$ -Bindung durch die exo,exo-ständigen Phenylreste und deren propellerartige Anordnung kann eine plausible Erklärung liefern.

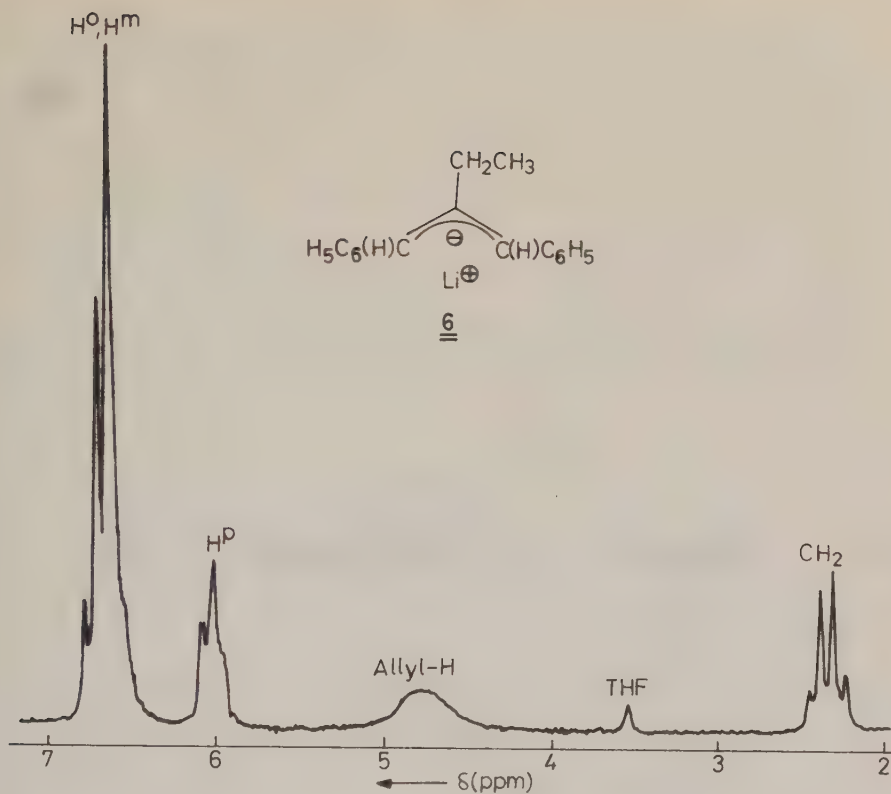
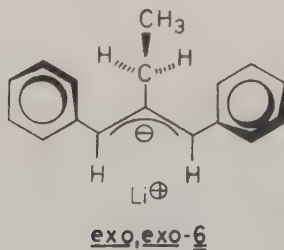


Abb. 5 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-ethyl-allylanions (6) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C (Gegenion Lithium)



Eine derartige Konformation und Konfiguration würde mit zwei Signalen für die Allylwasserstoffe vereinbar sein.

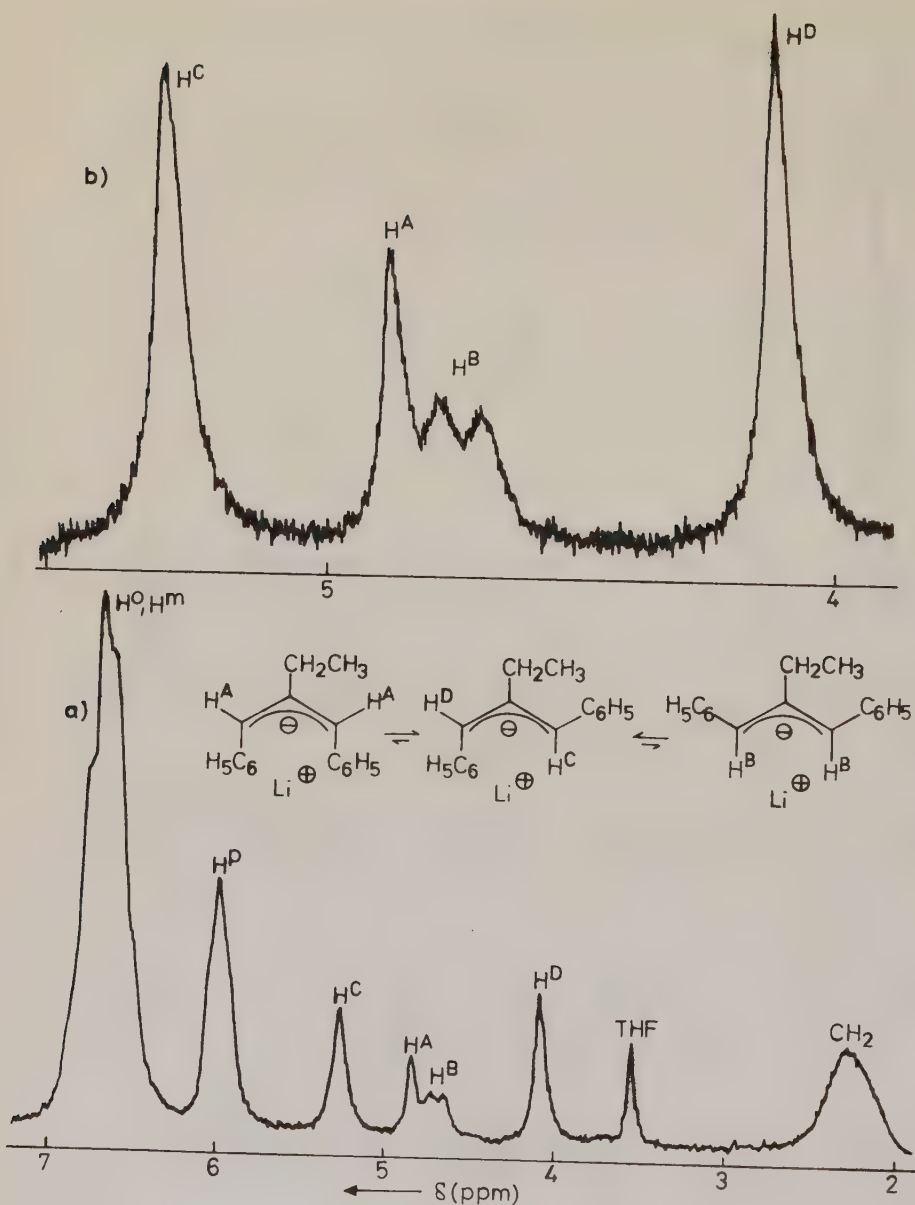


Abb. 6 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-ethyl-allylanions (6) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -63.5°C (Gegenion Lithium) a), Allylbereich gedehnt b)

Die flächengleichen Signale bei $\delta = 4.72$ und 4.65 sollten dann dem exo,exo-Anion 6 zukommen und das Signal bei $\delta = 4.86$ dem endo,endo-Isomer 6 entsprechen. Das breite Signal der CH_2 -Protonen kann dann aus der Überlagerung der A_2X_3 -Spektren der endo,endo- und endo,exo-Anionen mit dem $\text{AA}'\text{X}_3$ -Spektrum des chiralen exo,exo-Isomeren herrühren.

Für diese Zuordnung spricht auch das Verhalten des ^1H -NMR-Spektrums bei Temperaturerhöhung. Bei -43.5°C findet man nämlich neben den scharfen Signalen für das endo,exo- und das endo,endo-Allylanion 6 nur noch ein bereits koaleszierendes Signal für das exo,exo-Isomere, Abb. 7.

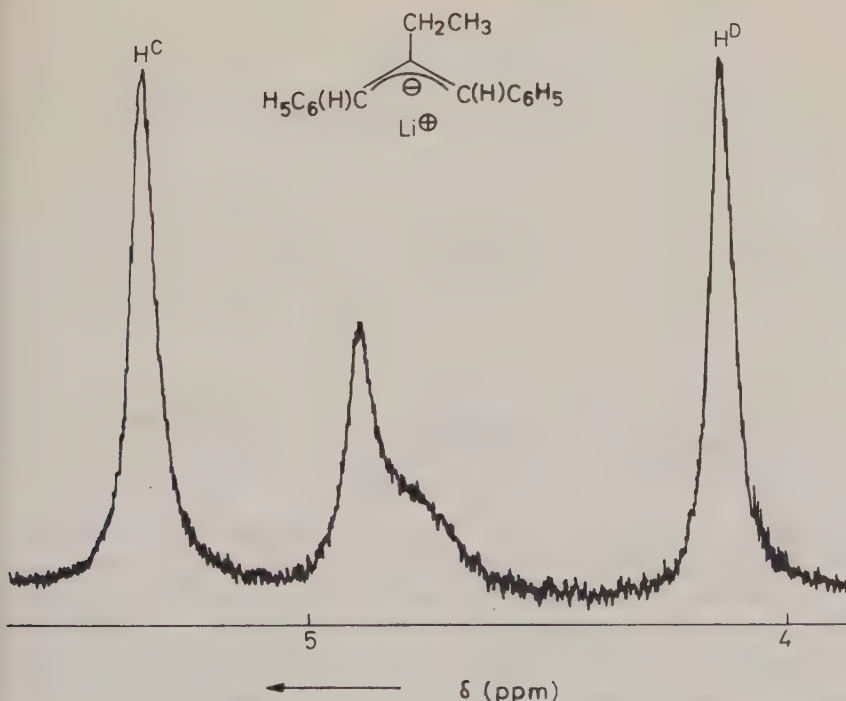
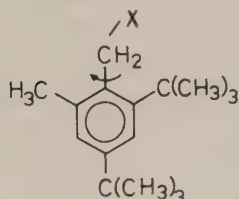


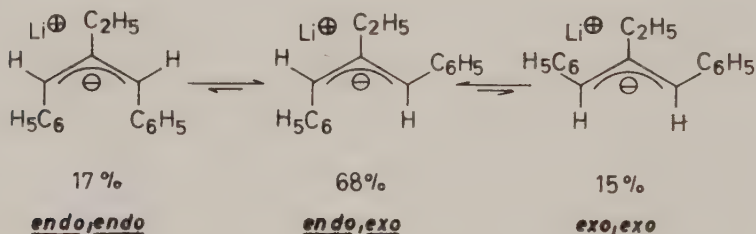
Abb. 7 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-ethyl-allylanions (6) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -43.5°C (nur Allylwasserstoffbereich, Gegenion Lithium)

Der zweifelsfreie Nachweis konnte jedoch wegen der schlechten Auflösung bei sehr tiefen Temperaturen nicht erbracht werden. Rotationsbarrieren erheblichen Ausmaßes wurden z.B. auch bei substituierten Benzylverbindungen gefunden ³⁶⁾. So weist die Rotation um die C_{arom}-CH₂X-Achse bei solchen Verbindungen folgende Aktivierungsenergien E_A auf ^{36b)}:



X	kcal·mol ⁻¹	kJ·mol ⁻¹
Cl	11.3 ± 0.5	47.1 ± 2.1
Br	12.5 ± 0.5	52.1 ± 2.1
J	15.9 ± 0.7	66.4 ± 3.0

Doch zurück zur Allylanion-Isomerisierung. Die experimentell bei -63.5°C ermittelten Anteile sind:



Die Protonierung mit Wasser bei 20°C liefert praktisch quantitativ das cis/trans-Gemisch der Propene 25 im Verhältnis 48:52, Abb. 8. Die Statistik (siehe Schema I) läßt 51:49 erwarten. Analoges gilt für die Deuterierung. Es sei erwähnt, daß dem Rechenprogramm DNMR 5 zufolge spürbare Änderungen in der Verteilung eintreten sollten. Bei +11°C beträgt demnach der endo,endo-Anteil nur noch 6%, während der endo,exo-Anteil auf 82% ansteigt. Mit diesen Werten liefert die Statistik ein Verhältnis von 47:53 für das cis/trans-Verhältnis, welches in noch besserer Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten ist.

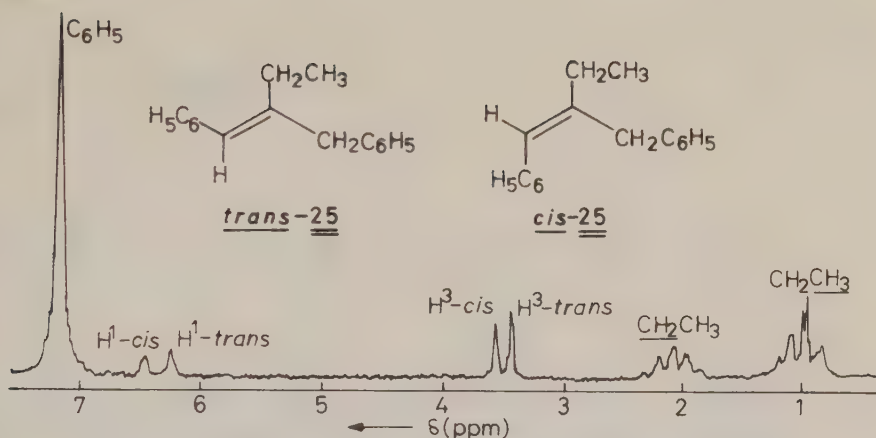
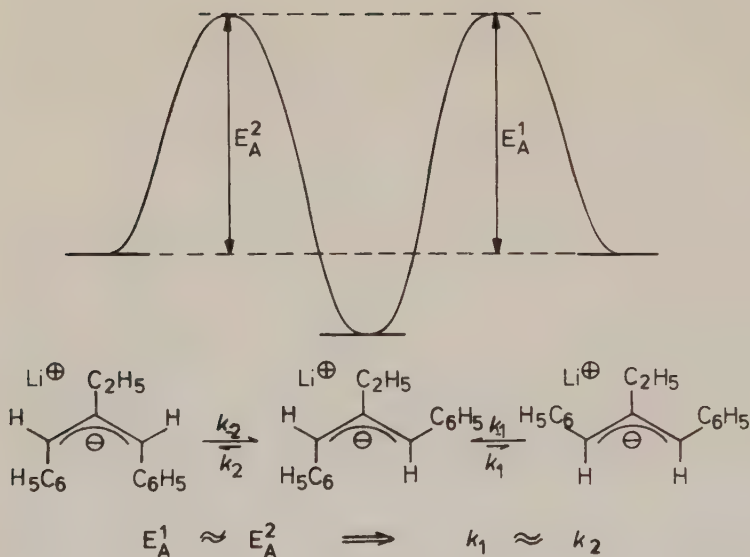


Abb. 8 : ^1H -NMR-Spektrum des *cis*/*trans*-Gemisches von 1,3-Diphenyl-2-ethyl-propen (25) in Tetrachlorkohlenstoff mit TMS als internem Standard

Oberhalb -50°C koaleszieren im ^1H -NMR-Spektrum - wie schon gesagt - zunächst die Signale des *exo,exo*-Anions 6; bei Temperaturen um -30 bzw. -15°C erscheinen die Signale des *endo,endo*- bzw. des *endo,exo*-Allylanions 6 zunehmend verbreitert. Der Koaleszenzpunkt liegt bei $12 \pm 6^\circ\text{C}$. Die dynamischen Prozesse sind damit wiederum mit einem Gleichgewicht der - in diesem Falle drei Isomeren - in Einklang. Die thermodynamische Stabilität von *exo,exo*- und *endo-endo*-Anion 6 ist praktisch identisch. Mit der Näherung, daß der Übergangszustand zur Bildung der Isomeren ähnlich liegt - es handelt sich ja jeweils um ein orthogonales Benzylianion - kann das komplizierte kinetische Schema vereinfacht werden, Schema II.

Schema II



Mittels dieser Näherung wurden mit Hilfe des Computerprogrammes DNMR 5 wieder die gemessenen Spektren mit den berechneten verglichen, Abb. 9.

Für die Isomerisierung des endo,exo-Allylanions 6 zu einem der beiden anderen Isomeren ergibt sich dann:

$E_A = 15.5 \pm 3.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$65.1 \pm 12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger = 14.3 \pm 2.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$60.1 \pm 10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger = 3.0 \pm 9.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$13.0 \pm 38.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\log A = 14.4 \pm 3.0$	
$\Delta G_{273}^\ddagger = 13.8 \pm 0.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$58.0 \pm 1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

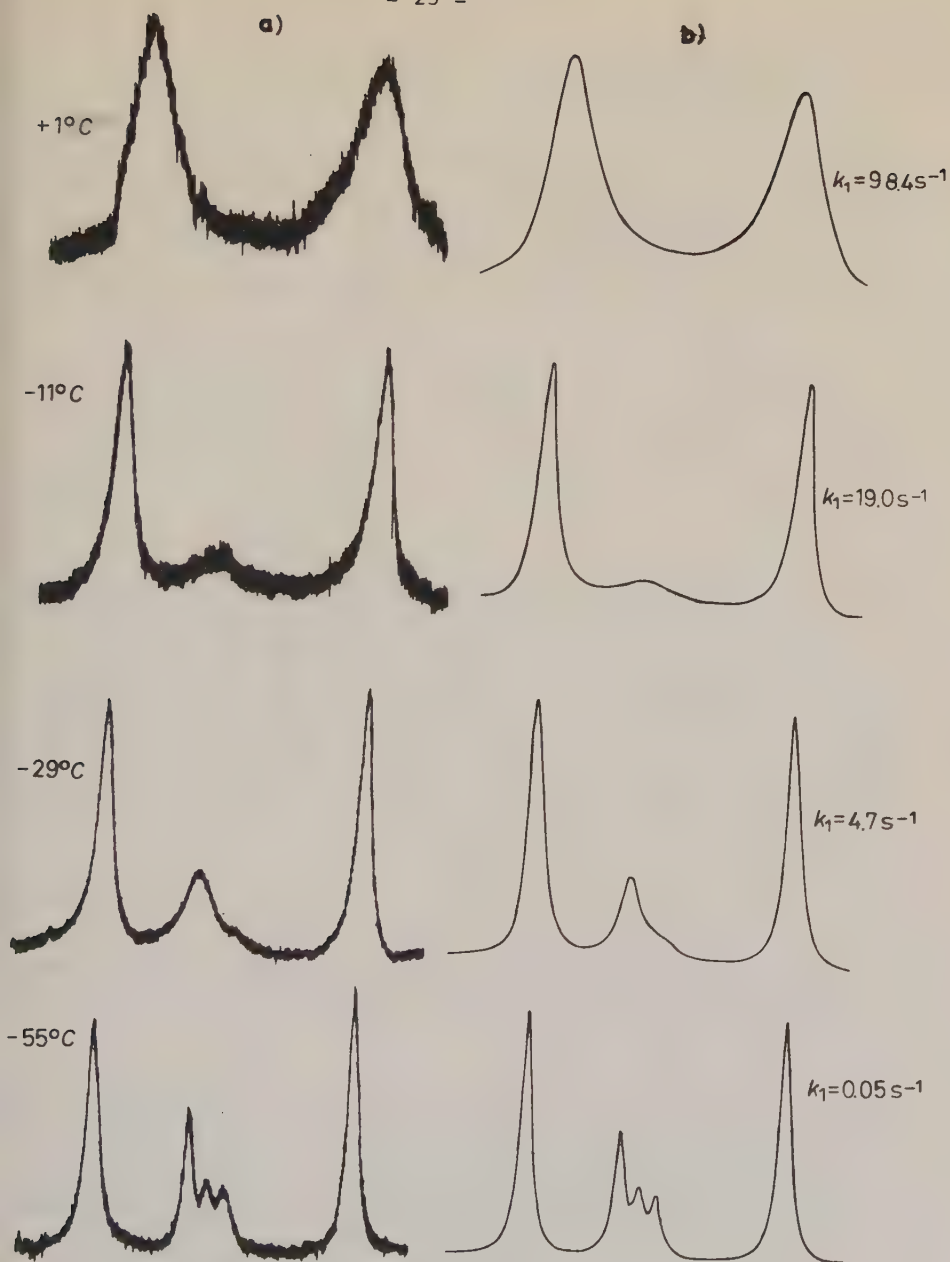
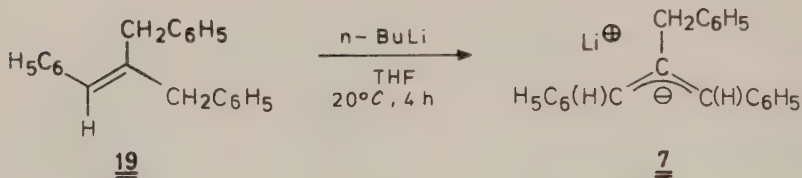


Abb. 9 : Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Allylwasserstoffsignale des 1,3-Diphenyl-2-ethyl-allylanions (6) in $[\text{D}_8]$ THF (Gegenion Lithium) a) gemessene b) berechnete Linienform

4. 1,3-Diphenyl-2-benzyl-allylanion (7)

Die beim 2-Ethyl-allylanion 6 vermutete sterische Behinderung der Rotation um die $C^2-C_2H_5$ Bindung im exo,exo-Anion sollte am Beispiel des 2-Benzylallylanions (7) überprüft werden. Setzt man das Propen 19 mit n-Butyllithium im Verhältnis 1:1 bei 20°C um, so entstand nach 4-std. Rühren quantitativ das tiefrote Allylanion.



Bei 25°C in deuteriertem Tetrahydrofuran lieferte 7 folgende NMR-Signale: die Phenylprotonen der Benzylgruppe absorbieren als Multiplett bei $\delta = 6.91 - 7.44$, während H^o und H^m der restlichen beiden Phenylgruppen an C^1 und C^3 bei $\delta = 6.22 - 6.83$ sowie die para-Wasserstoffe bei $\delta = 5.90 - 6.15$ liegen. Das CH_2 -Signal erscheint als Singulett bei $\delta = 3.68$. Signale von Allylprotonen lassen sich bei dieser Temperatur höchstens als breiter Berg erkennen, Abb. 10.

Kühlte man die Probe auf -57°C ab, so finden sich bei $\delta = 5.40$ bzw. 3.92 die Signale des endo,exo-Allylanions 7 als scharfe Singuletts. Ein weiteres Signal tritt bei $\delta = 4.70$ auf und zeigt bei Dehnung eine Schulter bei höherem Feld. Dies deutet darauf hin, daß möglicherweise außer dem endo,exo-Anion 7 auch die beiden anderen Isomeren von 7 vorliegen, deren Signale aber praktisch zusammenfallen, Abb. 11.

Die Protonierung gestattet in diesem Falle keine Rückschlüsse auf die Konfiguration des Allylanions 7.

Auf Grund des Tieftemperaturspektrums liegt das endo,exo-Anion 7 zu 63% vor; die restlichen 37% entfallen auf das exo,exo- und/oder endo,endo-Anion 7.

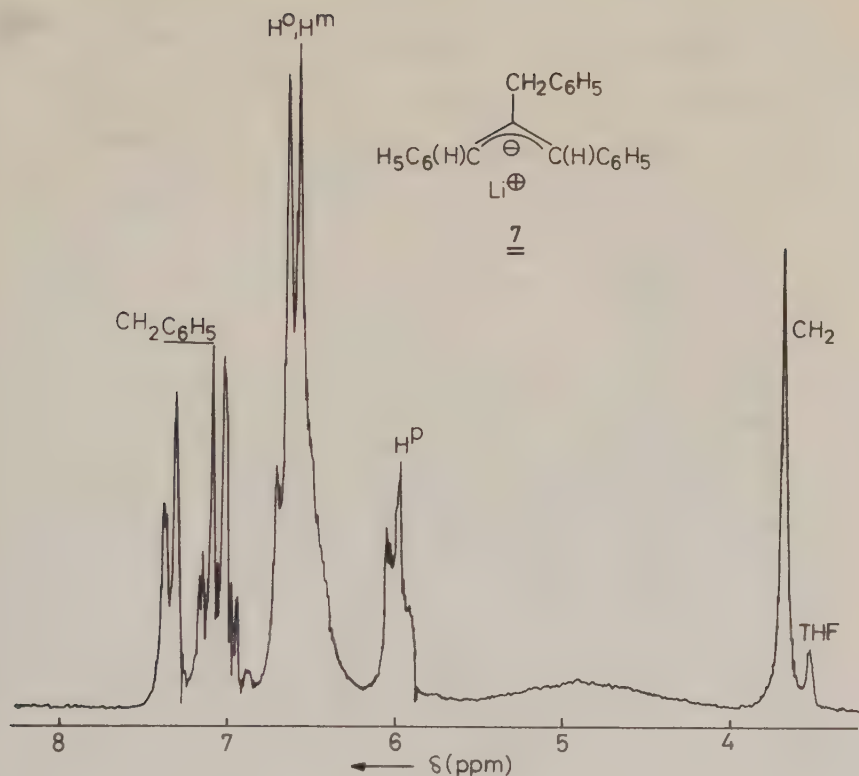


Abb. 10 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-benzyl-allylanions (7) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C (Gegenion Lithium)

Erwärmung der Probe auf -30°C führte zur Verbreiterung des Signals bei $\delta = 4.70$, während bei etwa -20°C auch die restlichen Allylsignale durch Austauschprozesse beeinflusst werden. Der Koaleszenzpunkt liegt bei $8 \pm 8^\circ\text{C}$. Wegen der ungünstigen Lage von H^{D} konnte eine Linienformanalyse nicht durchgeführt werden. Eine qualitative Betrachtung der temperaturabhängigen Spektren lehrt jedoch, daß die kinetischen Daten der Isomerisierung denjenigen des 2-Ethylallylanions 6 ähnlich sein dürften.

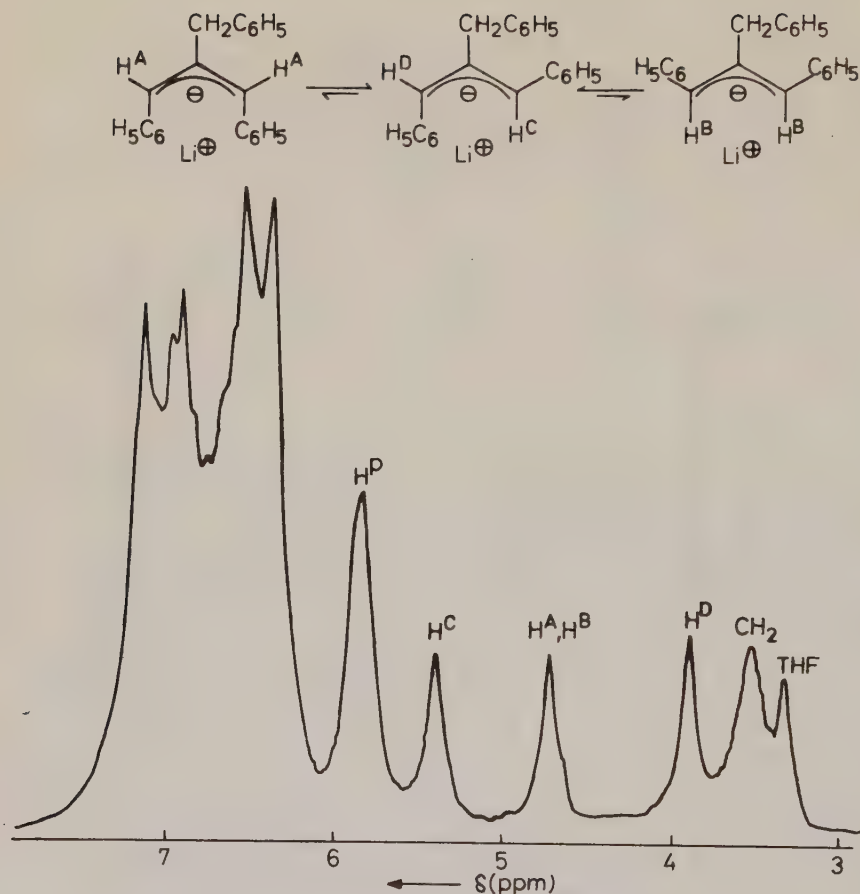
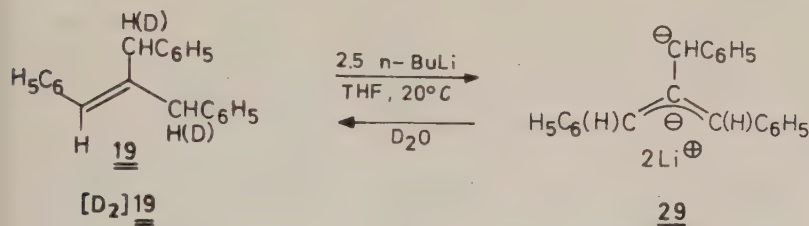


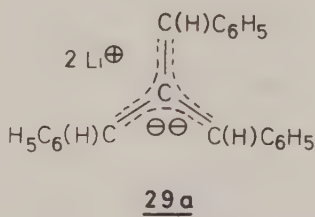
Abb 11 : ¹H-NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-benzyl-allylanions (7) in [D₈]THF bei -57°C (Gegenion Lithium)

Der Nachweis der gehinderten Rotation gelang - wie bei Allylanion 6 - leider nicht. Bei -57°C beobachtet man lediglich eine Verbreiterung des Benzylsignals, wobei zusätzlich das Signal des Lösungsmittels erscheint, Abb. 11.

Umsetzung des Propens 19 mit 2.5 Äquivalenten Base bei 20°C lieferte nach 3 Stunden das Dianion 29. Dies zeigte die Deuterierung, die in 93-proz. Ausbeute das dideuterierte Propen [D_2]19 ergab.



Das ^1H -NMR-Spektrum ist damit im Einklang, Abb. 12. Bei $\delta = 6.50$ zeigt es ein Multipllett der ortho- und meta-Protonen. Die para-Protonen absorbieren bei $\delta = 5.65$. Das Signal der Allylwasserstoffe liegt bei $\delta = 4.50$ und verändert seine Gestalt im Temperaturbereich von -40 bis $+60^\circ\text{C}$ nicht. Dieser Sachverhalt wie auch die Integralintensität von 12:3:3 sprechen für ein delokalisiertes System im Sinne von 29a.



5. 1,3-Diphenyl-2-isopropyl-allylanion (8)

Die Deprotonierung des trans-1,3-Diphenyl-2-isopropyl-propens (16) versagt sowohl mit Stickstoffbasen als auch mit n-Butyllithium. Ein äquimolares Gemisch aus n-Butyllithium und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) gestattete jedoch die Überführung in das Allylanion 8; nach einem Tag bei -10°C war die Deprotonierung vollständig.

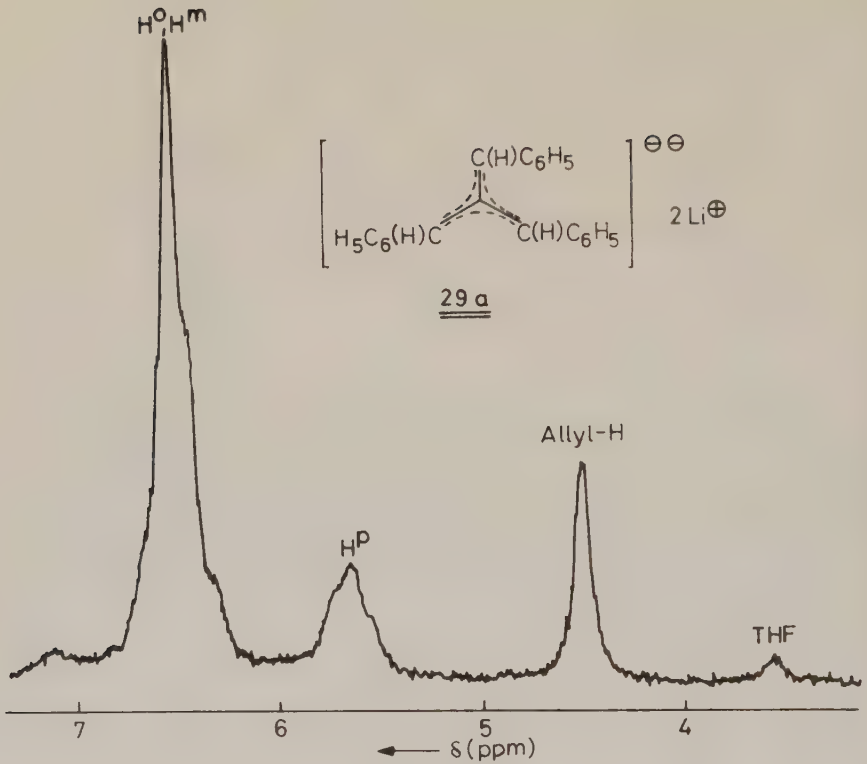
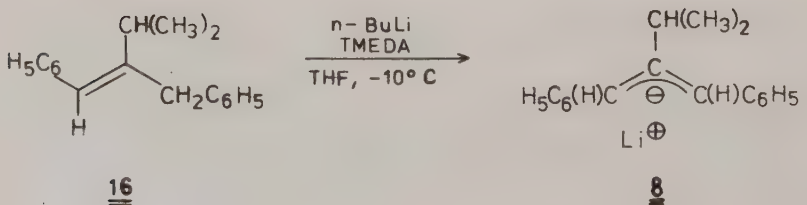


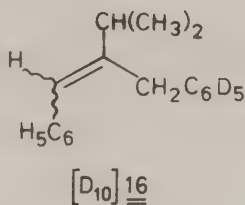
Abb. 12 : ^1H -NMR-Spektrum des Dianions 29a in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 30°C (Gegenion Lithium)



Bei Verwendung von *t*-Butyllithium genügten 3 Stunden bei -20°C . (Es stellte sich heraus, daß bei Verwendung von *t*-Butyllithium eine genauere Linienformanalyse möglich ist. Bei Verwendung von *n*-Butyllithium/Tetramethylethyldiamin stört letzteres bei großer Verstärkung im ^1H -NMR-Spektrum.)

Die dunkelrote Lösung zeigte im ^1H -NMR-Spektrum bei 30°C neben den Multipletts von H^{O} und H^{M} bei $\delta = 6.12 - 6.94$ und H^{P} bei $\delta = 5.94 - 6.11$ nur noch das scharfe Signal der Allylwasserstoffe bei $\delta = 4.90$, Abb. 13a.

Kühlt man diese Lösung auf -45°C ab, so findet man neben dem relativ breiten Aromatensignal ($\delta = 6.30 - 7.05$) und dem Signal von H^{P} ($\delta = 5.80 - 6.30$) ein relativ komplexes Signal bei $\delta = 4.75 - 5.20$, Abb. 13b. Die Intensität der drei Signalgruppen ändert sich dabei von 8:2:2 auf etwa 7:2:3 bei -45°C . Der Schluß, daß auf Grund von Ringstromeffekten temperaturabhängige Verschiebungen der ortho-Wasserstoffe vorliegen - dies wird im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert - machte die Synthese der an den Phenylkernen deuterierten Verbindung $[\text{D}_{10}] \underline{16}$ aus $[\text{D}_5]$ Benzylchlorid ³⁷⁾ notwendig.



Kühlte man ein aus $[\text{D}_{10}] \underline{16}$ hergestelltes Anion $[\text{D}_{10}] \underline{8}$ auf -46°C , so beobachtete man im ^1H -NMR-Spektrum Signale des endo,exo-Anions bei $\delta = 5.11$ bzw. 4.30 zu 38% sowie ein weiteres bei $\delta = 4.83$, Abb. 14.

Mittels Protonierung bzw. Deuterierung konnte das Signal bei 4.83 dem endo,endo-Anion $\underline{8}$ zugeordnet werden. Das auf Grund des Tieftemperaturspektrums zu fordernde Verhältnis von 81:19 stimmt mit dem experimentell gefundenen von 79:21 für das cis/trans-Gemisch des Propens $\underline{16}$ recht gut überein.

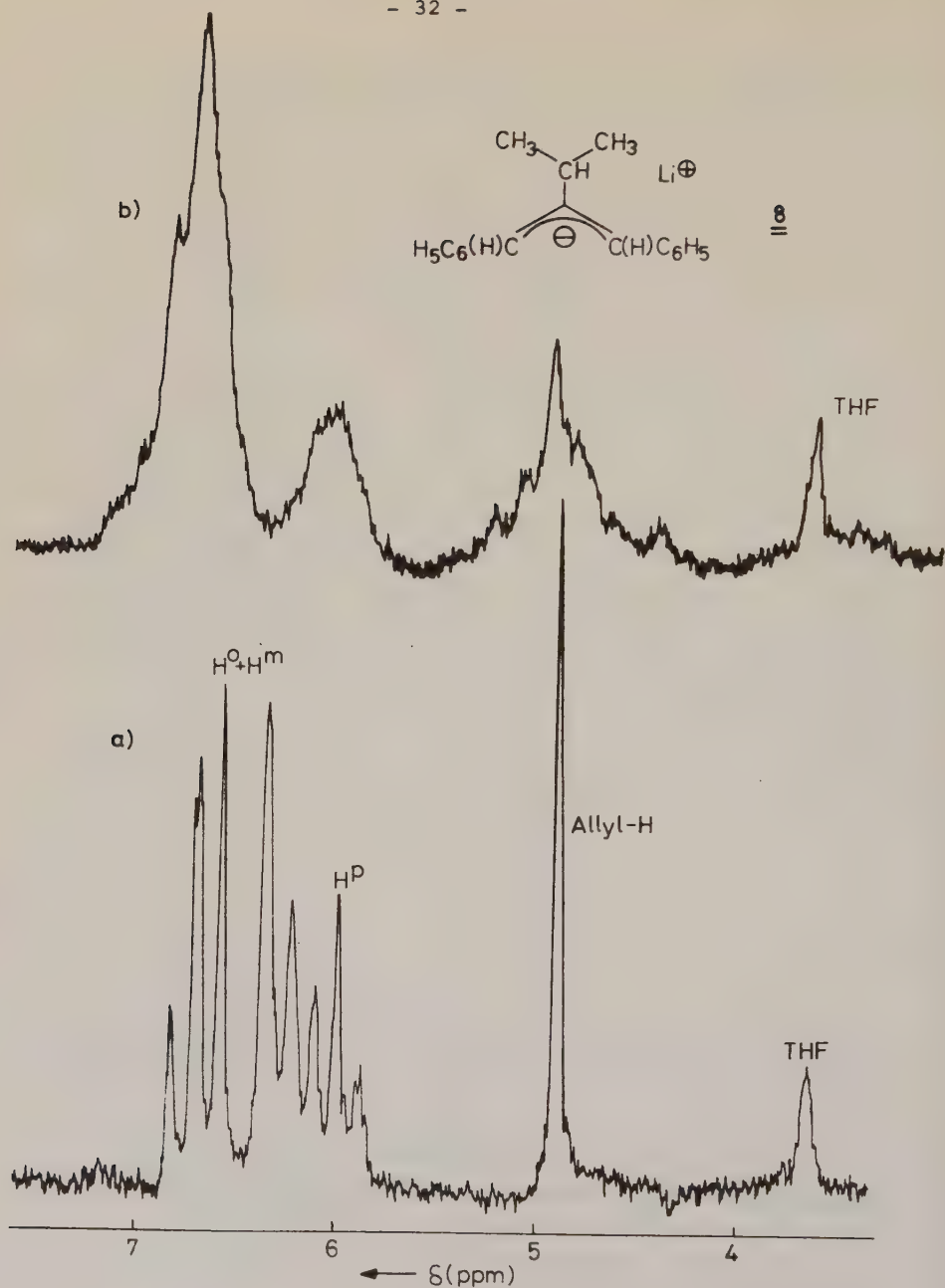


Abb. 13 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-isopropyl-allylanions (8) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (Gegenion Lithium)
a) bei 30°C b) bei -45°C

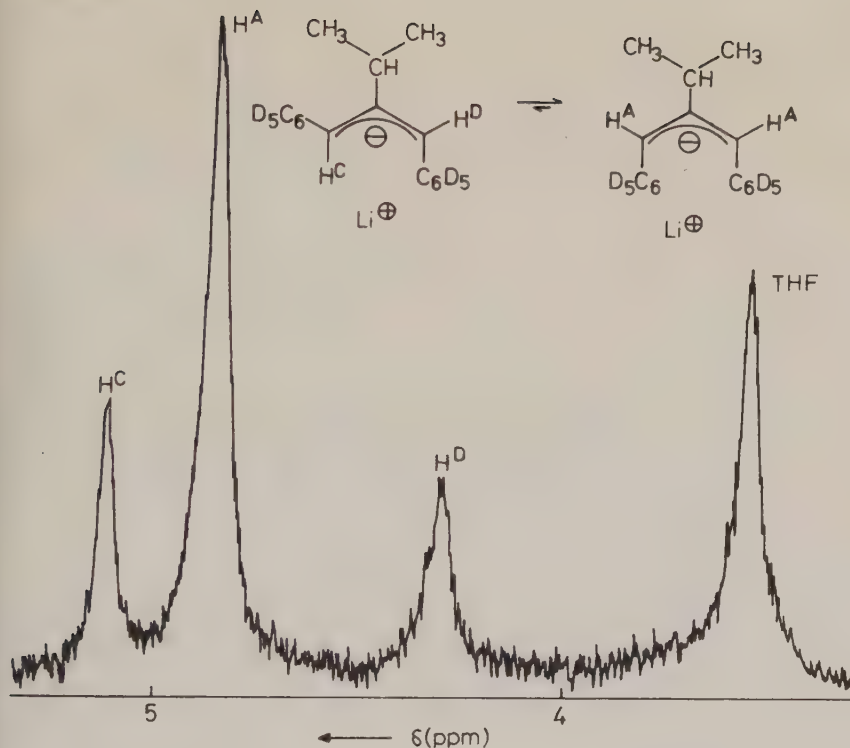


Abb. 14 : ^1H -NMR-Spektrum des Allylanions $[\text{D}_{10}]_8$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -46°C (Gegenion Lithium)

Erhöhung der Temperatur auf -20°C ließ die Signale des endo,exo-Isomeren verschwinden, bis dann bei -15°C auch die restlichen Signale deutliche Linienverbreiterung erleiden, Abb. 16.

Für die Isomerisierung des endo,endo- in das endo,exo-Anion 8 lieferte die mittels DNMR 5 durchgeführte Linienformanalyse:

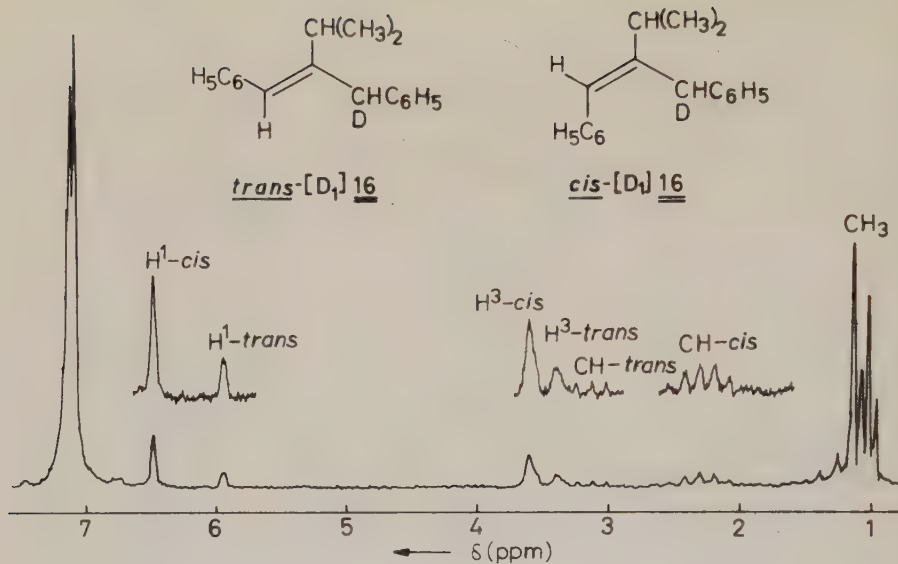


Abb. 15 : ^1H -NMR-Spektrum von monodeuteriertem cis/trans-1,3-Diphenyl-2-isopropyl-propen [D_1] 16 in Tetrachlorkohlensstoff mit TMS als internem Standard



$E_A = 11.8 \pm 2.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$49.6 \pm 8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger = 11.1 \pm 2.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$46.6 \pm 8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger = -5.0 \pm 5.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$-21.0 \pm 21.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\log A = 12.1 \pm 2.0$	
$\Delta G_{273}^\ddagger = 12.5 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$52.5 \pm 0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

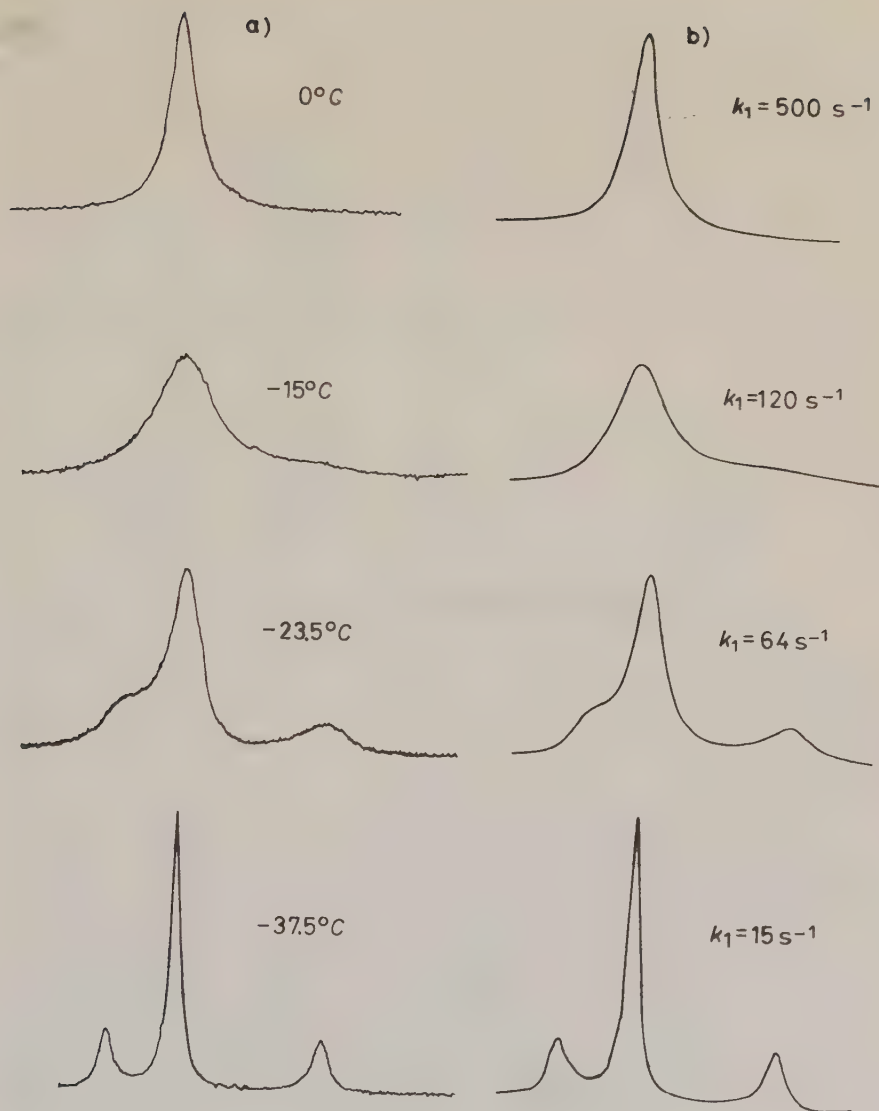


Abb. 16 : Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Allylwasserstoffsig-
nale des Allylanions [D₁₀] 8 in [D₈]THF (Gegenion Li-
thium) a) gemessene b) berechnete Linienformen

Die eingangs erwähnte temperaturabhängige Intensitätsänderung ist mit der Isomerenverteilung gut in Einklang. Da - wie im nächsten Abschnitt gezeigt - zwei ortho-Wasserstoffe des endo,endo-Isomeren bei tiefer Temperatur nach hohem und die beiden restlichen zu tiefem Feld wandern, sollte hier bei einem endo,endo-Anteil von 62% ein Intensitätsverhältnis der drei Signalgruppen von 6,8:2:3,2 resultieren. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem eingangs erwähnten von 7:2:3.

Es sei schließlich noch die mit n-Butyllithium/Tetramethylethylendiamin als Base ermittelte freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ angegeben:

$$\Delta G_{273}^\ddagger = 12.7 \pm 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 53.4 \pm 2.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Innerhalb der Fehlergrenzen ergeben sich also identische Werte.

6. 1,3-Diphenyl-2-t-butyl-allylanion (10)

Die Deprotonierung des cis-1,3-Diphenyl-2-t-butylpropens (17) gelingt wieder mit n-Butyllithium/Tetramethylethylendiamin. Nach zwei Tagen bei -10°C ist die Umsetzung in Tetrahydrofuran beendet und die dunkelrote Lösung zeigt folgendes ^1H -NMR-Spektrum: H^m bei $\delta = 6.50 - 7.00$; H^o und H^p bei $\delta = 5.80 - 6.15$. Die im Vergleich zu allen anderen untersuchten Allylanionen bei Anion 10 ähnliche chemische Verschiebung der ortho- und para-Protonen wird durch die spezielle Konformation des Anions 10 verursacht. Dies wird im folgenden noch ausführlich diskutiert. Die Allylwasserstoffe erscheinen als scharfes Singulett bei $\delta = 5.10$, Abb. 17a. Kühlt man diese Lösung auf -57°C ab, so zeigt das scharfe Signal der Allylwasserstoffe keine Veränderung; gleichzeitig tauchen aber bei $\delta = 4.90$ neue Signale auf, Abb. 17b. Parallel dazu ist eine Intensitätsänderung von 4:6:2 bei 30°C auf 6:2:4 bei tiefer Temperatur festzustellen, m.a.W. eine Hoch- bzw. Tieffeldverschiebung im Bereich der H^o - und H^m -Signale.

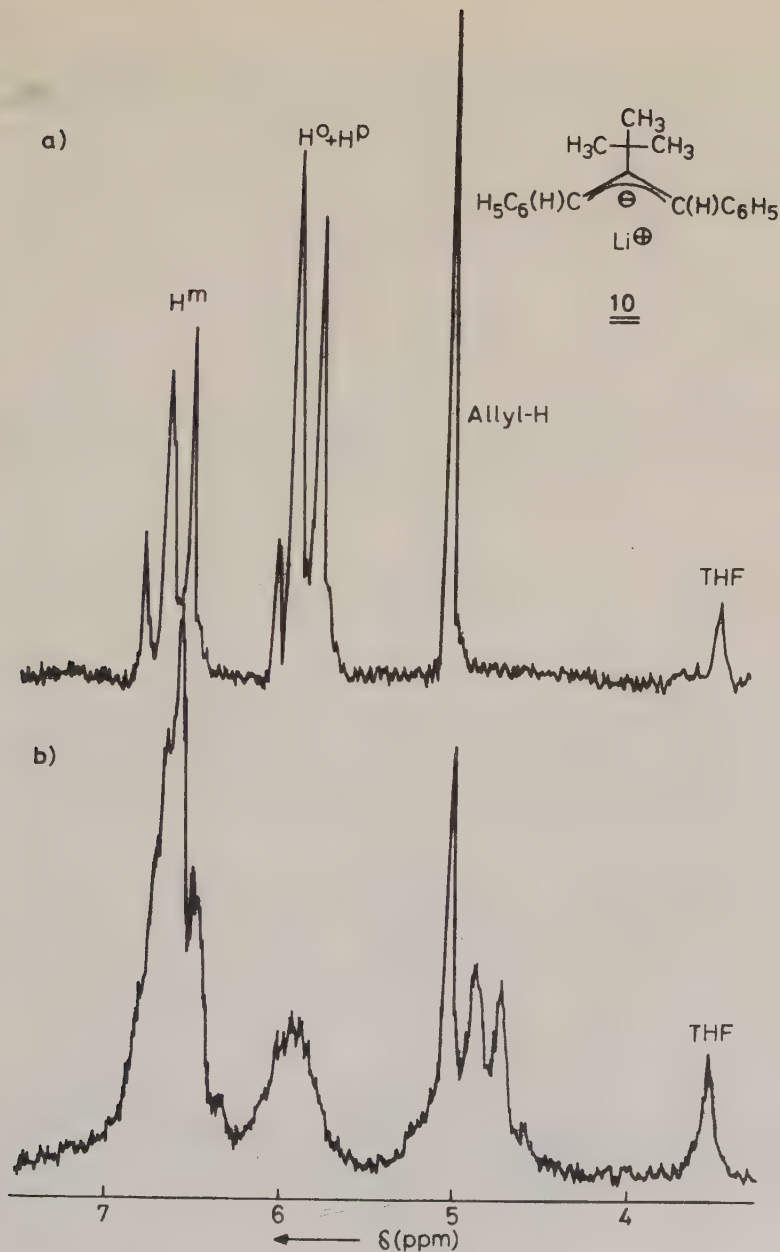
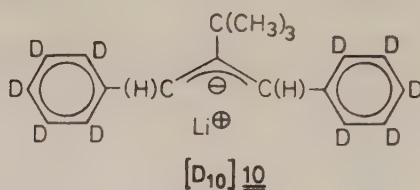


Abb. 17 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-*t*-butyl-allylanions (10) in $[\text{D}_8]\text{THF}/\text{TMEDA}$ (Gegenion Lithium)

a) bei $+30^\circ\text{C}$ b) bei -57°C

Deshalb wurde das deuterierte Allylanion $[D_{10}] \underline{\underline{10}}$ hergestellt.



In der Tat zeigte dies im gesamten Temperaturbereich von -65 bis $+60^{\circ}\text{C}$ nur das scharfe Singulett der Allylprotonen bei $\delta = 5.10$, Abb. 18 .

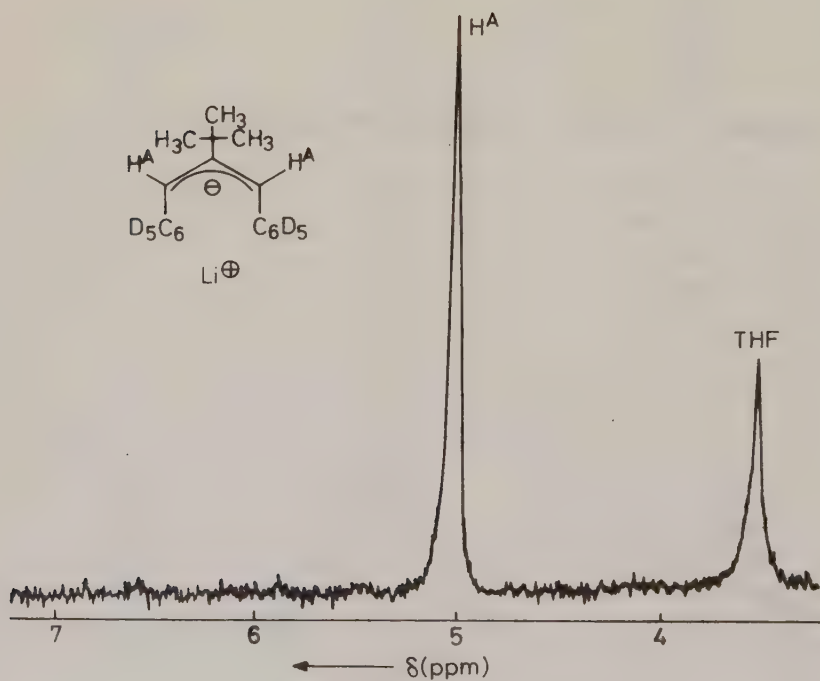
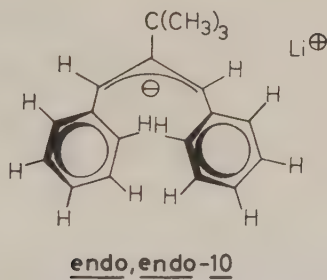


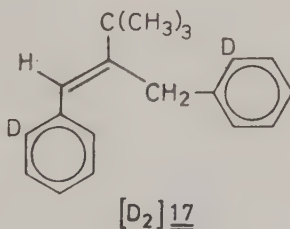
Abb. 18 : ^1H -NMR-Spektrum des Allylanions $[D_{10}] \underline{\underline{10}}$ in $[D_8]\text{THF}$ -TMEDA (Gegenion Lithium) bei -65°C

Damit war bewiesen, daß die temperaturabhängigen Signalverschiebungen bei Anion 10 von Phenylprotonen verursacht werden. Die bei tiefen Temperaturen eingefrorene Rotation der Phenylgruppen ¹⁵⁾ sollte diese im Falle des endo,endo-Allylanions 10 in eine propellerartige Lage zwingen:



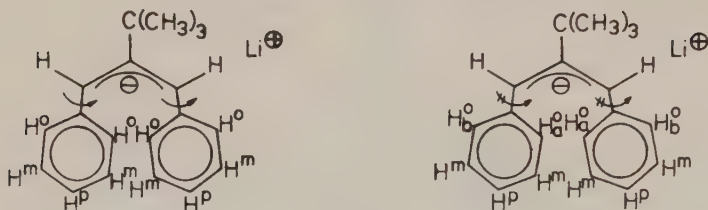
Dies wiederum bedeutet, daß Phenylprotonen des einen Ringes oberhalb des anderen aromatischen Ringes zu liegen kommen, was wie bei Cyclophanen ³⁸⁾ eine Hochfeldverschiebung zur Folge hat. Entsprechend wandern die nach außen stehenden Protonen nach tieferem Feld.

Auf Grund der Intensitätsverschiebungen mußten insgesamt vier Protonen beteiligt sein. Damit kamen nur H^o oder H^m in Frage, nicht jedoch beide. Um auch dies zu klären, wurde das Propen $[D_2]$ ¹⁷⁾ aus ortho-D-Toluol ³⁹⁾ hergestellt.



Falls die ortho-Protonen diesen Effekt verursachen, sollte gemäß Schema III folgende Situation auftreten:

Schema III :



Für Allylanion 10 :

$$4 H^m : (4 H^o + 2 H^p) : 2 \text{ Allyl-H} \quad (4 H^m + 2 H_b^o) : 2 H^p : (2 \text{ Allyl-H} + 2 H_b^o)$$

$$4 : 6 : 2 \quad 6 : 2 : 4$$

Für Allylanion $[D_2] \underline{10}$:

$$4 H^m : (2 H^o + 2 H^p) : 2 \text{ Allyl-H} \quad (4 H^m + 1 H_b^o) : 2 H^p : (2 \text{ Allyl-H} + 1 H_b^o)$$

$$4 : 4 : 2 \quad 5 : 2 : 3$$

Die gemäß Schema III zu erwartenden Intensitätsänderungen beim Vergleich von Anion 10 mit Anion $[D_2] \underline{10}$ wurden in der Tat gefunden.

Eine weitere Bestätigung für das überwiegende Vorliegen des Anions 10 in der endo,endo-Konfiguration lieferte die Protonierung bzw. Deuterierung. So isolierte man bei der Deuterierung des Allylanions $[D_{10}] \underline{10}$ mit D_2O bei $20^\circ C$ nur cis-Propen $[D_{11}] \underline{17}$ in 94-proz. Ausbeute, Abb. 19 .

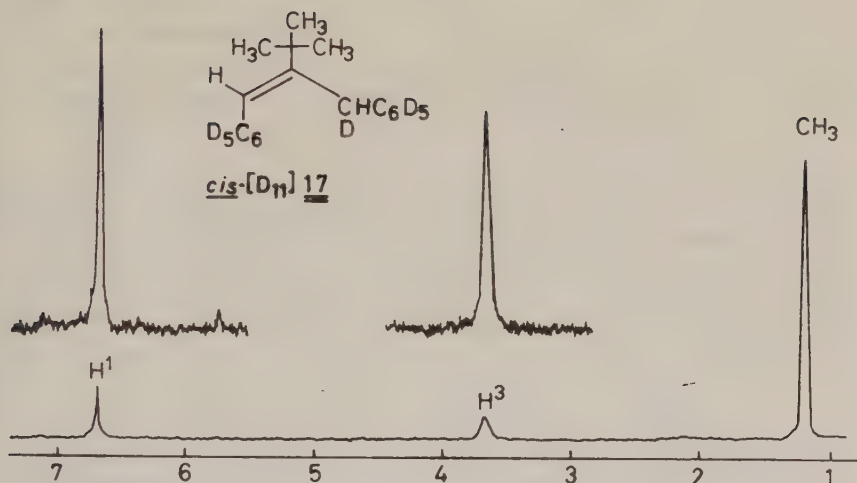


Abb. 19 : ^1H -NMR-Spektrum des monodeuterierten 1,3-Diphenyl-2-t-butylpropens [D_{10}] 17 in Tetrachlorkohlenstoff mit TMS als internem Standard

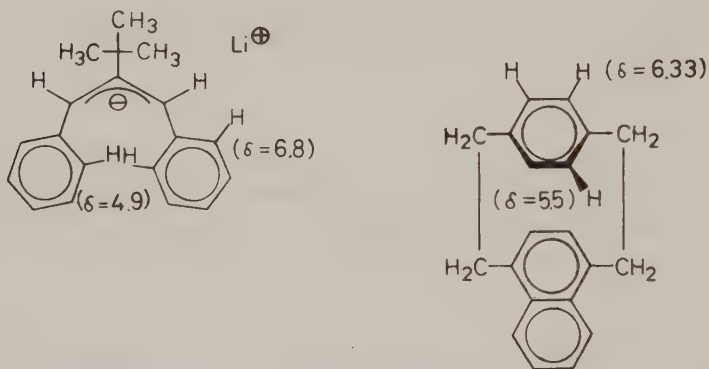
Damit lassen sich beim Allylanion 10 folgende Ergebnisse zusammenfassen:

a) Für die Allylwasserstoffe sind im ^1H -NMR-Spektrum keine dynamischen Prozesse beobachtbar. Als Ursache dafür kommt entweder äußerst schnelle Rotation um die Allylanionbindung selbst bei -60°C und/oder extreme Gleichgewichtslage zugunsten der endo,endo-Konfiguration in Frage. Damit erübrigt sich die Untersuchung des Ionenpaarcharakters.

Die von YOUNG beschriebene endo,exo-Konfiguration ¹⁵⁾ dieses Anions ist auf Grund des ^1H -NMR-Spektrums, der Protonierung, aber auch auf Grund der Beeinflussung der ortho-Protonen durch Ringstromeffekte nicht richtig.

Solange es nicht gelingt, die Deprotonierung des trans-Propens 17 mit geeigneten Basen um -100°C zu erreichen (alternativ könnte auch ein Halogen-Metall-Austausch ⁴⁰⁾ zu dem endo,exo-Allylanion 10 führen), um dann die Isomerisierung des endo,exo-Anions zu untersuchen, kann somit über die Dynamik (d.h. die Rotationsbarriere) nichts ausgesagt werden.

b) Nur mit der endo,endo-Konfiguration sind die Anisotropieeffekte der Phenylkerne verständlich. Die bei tiefer Temperatur eintreten den Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen werden vom Ringstrom der Phenylkerne verursacht und wurden in ähnlicher Weise bei Cyclophanen beobachtet. Das folgende Literaturbeispiel ³⁸⁾ zeigt den Vergleich:

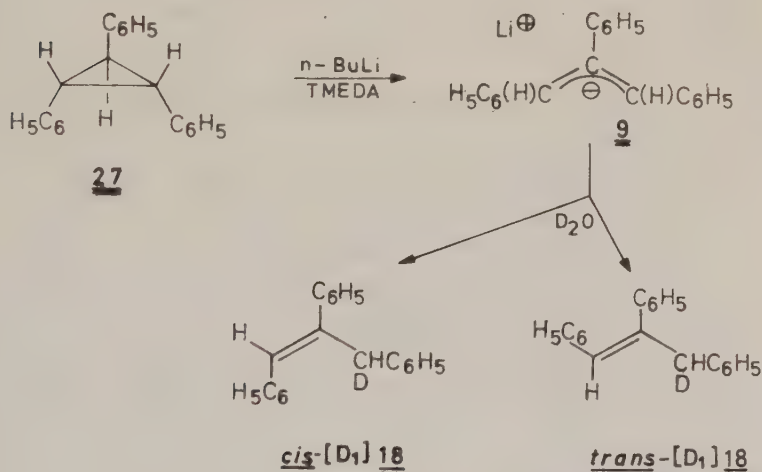


Dieser Effekt spielt auch bei den Allylanionen 8 bzw. 9 in der endo,endo-Konfiguration eine Rolle.

c) Die Tatsache, daß nur die ortho-, nicht aber die meta-Protonen die temperaturabhängigen Verschiebungen erleiden, muß eine Winkelaufweitung an C^2 des Allylsystems über 120° hinaus als Ursache haben. In Einklang damit ergaben SCF-Rechnungen von STREITWIESER, daß selbst im unsubstituierten Allylanion eine Winkelaufweitung auf 132.5° am günstigsten sein sollte ⁴¹⁾.

7. 1,2,3-Triphenyl-allylanion (9)

Anion 9 erhielt MULVANEY aus dem trans-1,2,3-Triphenylcyclopropan 27 mit n-Butyllithium/Tetramethylethyldiamin ¹⁸⁾. Die Deuterierung der Reaktionslösung lieferte ein cis/trans-Gemisch der Propene 18 im Verhältnis 90:10.



Die spärlichen ¹H-NMR-Angaben über das Allylanion 9 (erwähnt werden ein leicht aufgespaltenes Dublett bei $\delta = 4.7$, ohne dessen Temperaturabhängigkeit zu untersuchen und ohne eine genaue Zuordnung zu treffen) ließen im Rahmen dieser Untersuchungen eine Überprüfung ratsam erscheinen.

Deprotonierung von cis/trans-1,2,3-Triphenylpropen (18) mit n-Butyllithium oder mit Lithiumcyclohexylisopropylamid in Tetrahydrofuran bei 20°C lieferte eine dunkelviolette Lösung. Ein gut aufgelöstes ¹H-NMR-Spektrum erhielt man bei +76°C: im Aromatenbereich sind vier Multipletts bei $\delta = 7.20 - 7.55$, $6.90 - 7.20$, $6.20 - 6.80$ und $5.80 - 6.15$ mit der relativen Intensität 2:3:8:2 zu finden, Abb. 20.

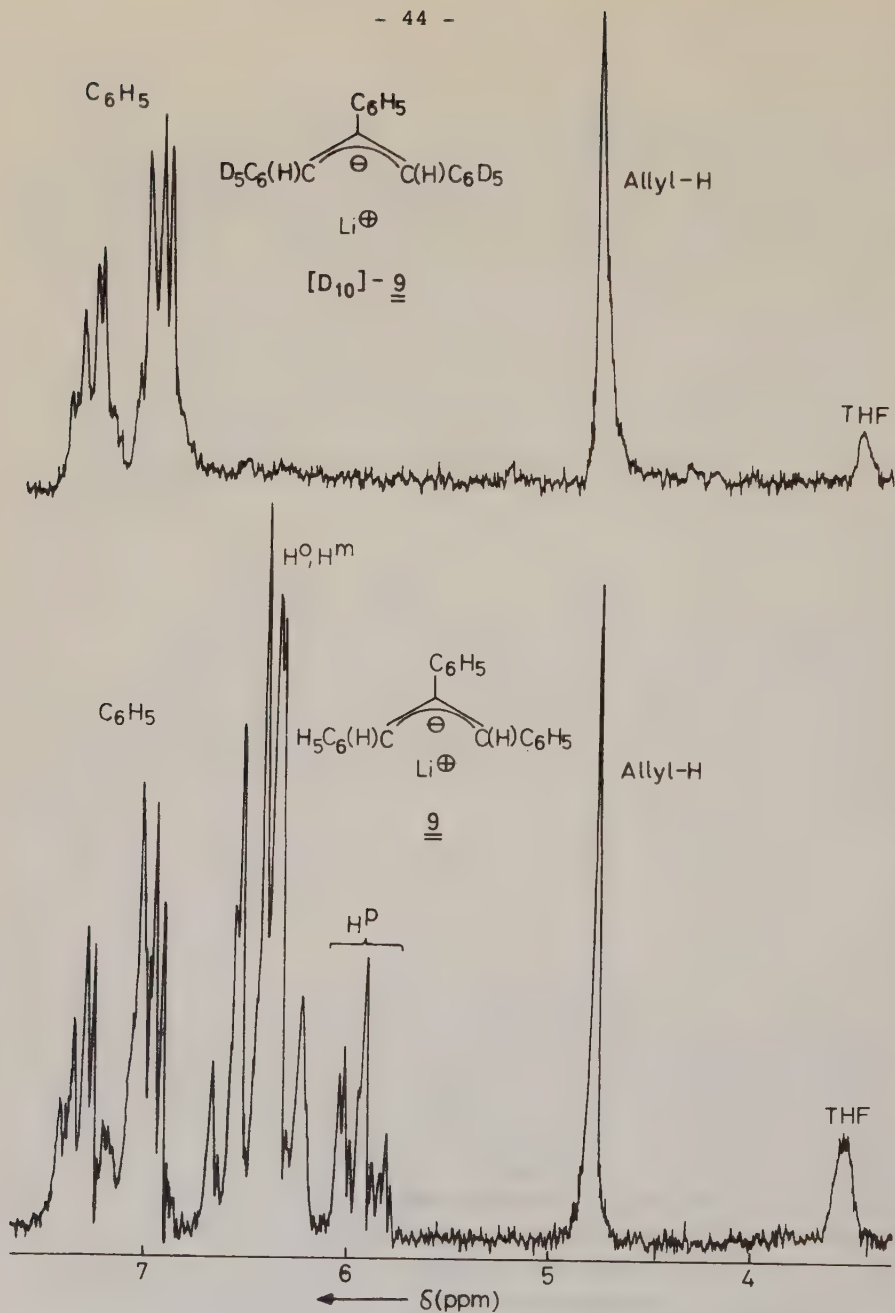


Abb. 20 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,2,3-Triphenyl-allylanions (9) bzw. $[D_{10}]-9$ in $[D_8]$ THF bei 76°C (Gegenion Lithium)

Da im höchsten besetzten Orbital des Allylanions (zumindest nach HÜCKEL ⁴²⁾) an C² keine Ladungsdichte zu finden ist, sollten die beiden Multipletts bei tiefstem Feld von den Phenylprotonen des an diesem C-Atom sitzenden Phenylrestes herrühren. Diese Zuordnung wird ferner durch das Anion [D₁₀]9 und dessen ¹H-NMR-Spektrum bestätigt, Abb. 20 . Das Multiplett bei $\delta = 6.20 - 6.80$ rührt in Übereinstimmung mit den Resultaten bei den übrigen 1,3-Diphenylallylanionen von den ortho- und meta-Protonen der beiden Phenylgruppen an C¹ und C³ her, während dessen para-Protonen mit dem Multiplett bei $\delta = 5.80 - 6.15$ wieder die typische Hochfeldverschiebung aufweisen.

Wegen der im letzten Abschnitt diskutierten Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen wurde auch hier Allylanion [D₁₀]9 hergestellt und untersucht. Dessen ¹H-NMR-Spektrum bei -38°C weist im Bereich der Allylwasserstoffe drei Signale auf bei $\delta = 4.13, 5.33$ und 5.10 , Abb. 21 . Die beiden ersteren sind mit einem Anteil von 56% dem endo,exo-Anion 9 zuzuordnen, das restliche Signal bei $\delta = 5.10$ kann somit von der endo,endo- und/oder exo,exo-Form herrühren. Die Protonierung (Deuterierung) sollte wieder eine eindeutige Aussage erlauben. Deuterierte man die Allylanionlösung 9, so erhielt man in 93-proz. Ausbeute ein cis/trans-Gemisch der Propene [D₁]18 im Verhältnis 73:27 mit mindestens 95% Deuteriumeinbau, Abb. 22 . Dies ist mit Schema I nur dann in Einklang, wenn das Signal bei $\delta = 5.10$ dem endo,endo-Anion 9 zugeordnet wird. Es sei noch erwähnt, daß die Linienformanalyse bei +10°C einen etwas höheren Anteil von 63% für das endo,exo-Anion 9 liefert.

Damit ähnelt die Isomerenverteilung bei Allylanion 9 derjenigen des 2-Isopropylanions 8 . Dies gilt auch für das dynamische Verhalten der Allylwasserstoffsignale im ¹H-NMR-Spektrum bei Temperaturerhöhung, Abb. 23 . Die mittels DNMR 2 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung des endo,exo-Anions 9 zum endo,endo-Isomer erlauben wie in den vorausgegangenen Fällen die Berechnung der kinetischen Daten.

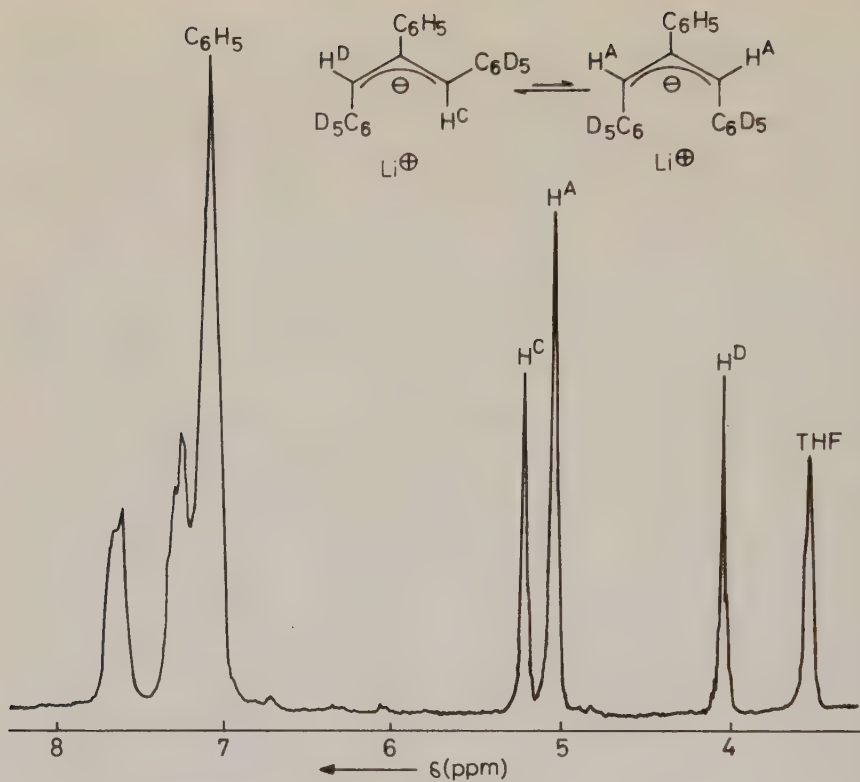
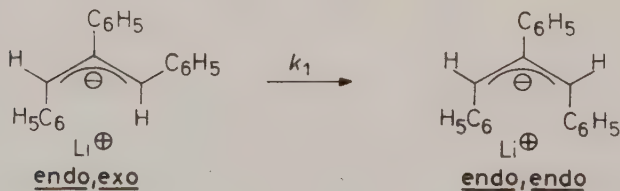


Abb. 21 : 1H -NMR-Spektrum des Allylanions $[D_{10}] 9$ in $[D_8] THF$ bei $-38^\circ C$ (Gegenion Lithium)



E_A	$= 15.5 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$65.1 \pm 6.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger$	$= 14.9 \pm 0.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$62.6 \pm 3.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger$	$= 2.0 \pm 4.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$	$8.0 \pm 17.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$
$\log A$	$= 13.7 \pm 1.3$	
$\Delta G_{273}^\ddagger$	$= 14.3 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$60.1 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

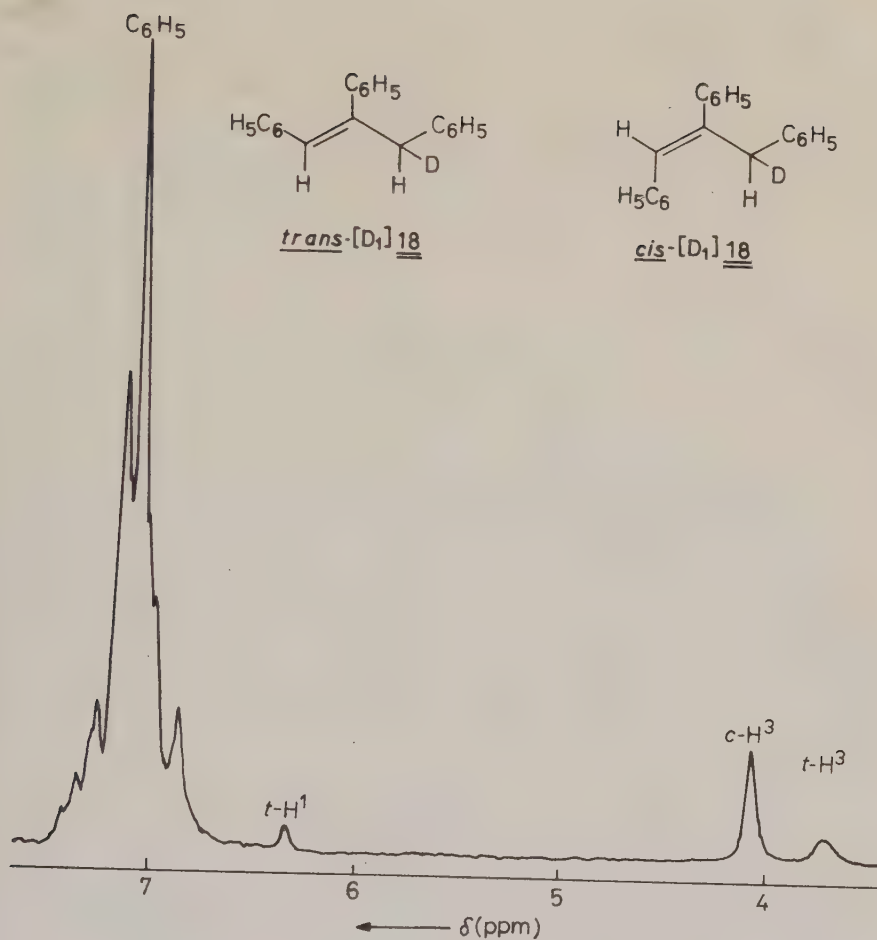


Abb. 22 : ^1H -NMR-Spektrum des cis/trans-Propens [D_1] 18 in Tetra-
chlorkohlenstoff und TMS als internem Standard

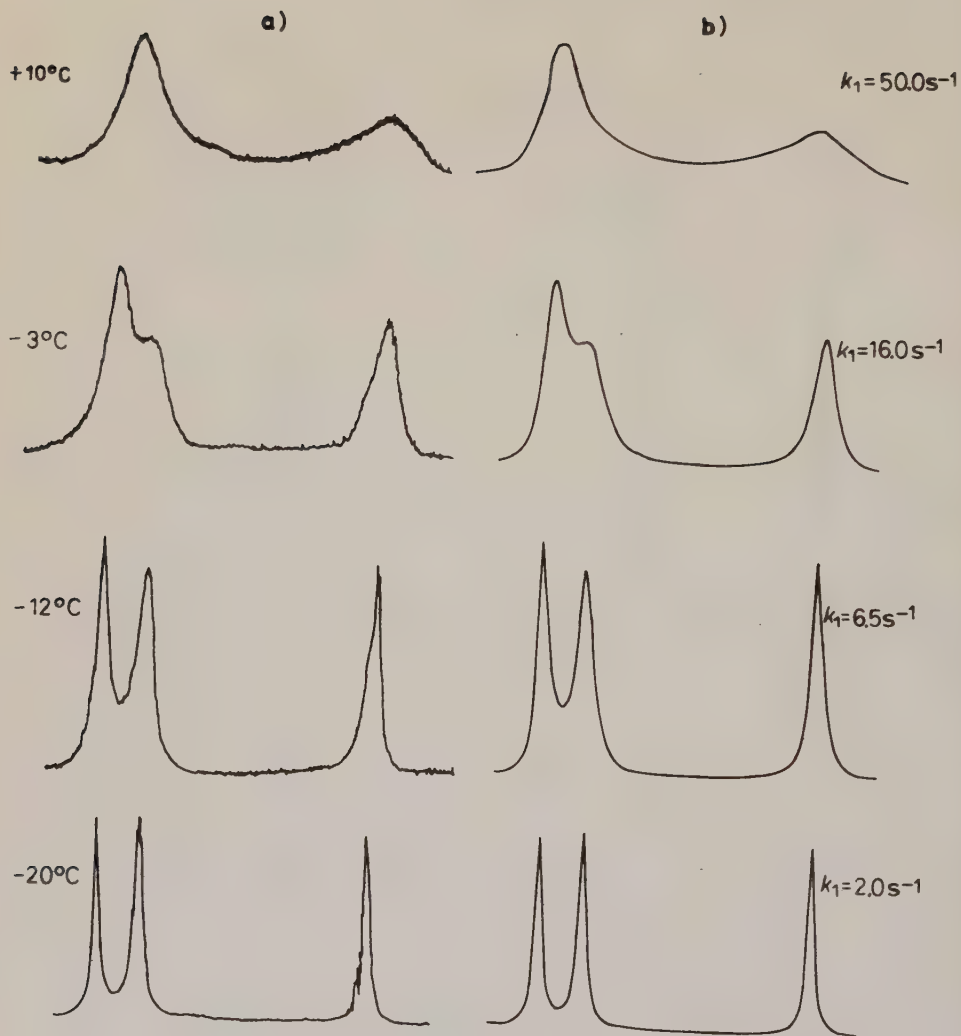
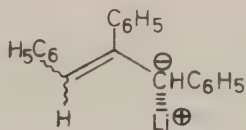


Abb 23 : Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Allylsignale des Allylkations $[\text{D}_{10}]^+ \underline{9}$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$
a) gemessene b) berechnete Linienformen

Auch in diesem System kann eine Aussage zum Ionenpaarcharakter gemacht werden. Deprotoniert man nämlich Propen 18 mit n-Butyllithium in Diethylether, so erhält man nach 16 Stunden bei 20°C eine rotbraune Lösung. Deuterierung dieser Lösung liefert das cis/trans-Gemisch der Propene [D] 18 im Verhältnis 65:35. Dies beweist das Vorliegen einer Lithiumverbindung. Die Farbe wie auch das total andere NMR-Spektrum machen aber deutlich, daß es sich eher um ein Benzyl-Kontaktionenpaar handelt.

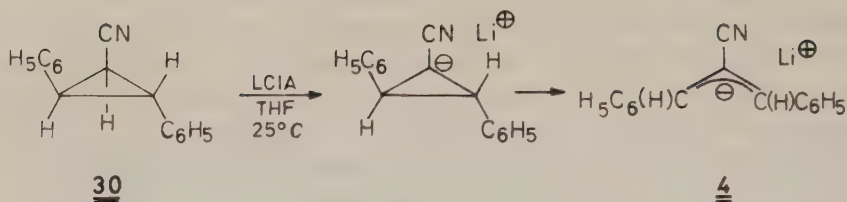


Versetzt man diese rotbraune Lösung mit Hexamethylphosphorsäure-triamid, so verfärbt sich die Lösung schlagartig nach violett und zeigt dann das bereits diskutierte ¹H-NMR-Spektrum des Anions 9. Damit liegen in Diethylether praktisch nur Kontaktionenpaare vor. In Tetrahydrofuran dagegen muß auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums deren Anteil < 5% sein. Im übrigen zeigte die Wahl der Base (n-BuLi oder LCIA) in Tetrahydrofuran keinen Einfluß auf das dynamische Verhalten der Allylsignale im ¹H-NMR-Spektrum.

8. 1,3-Diphenyl-2-cyano-allylanion (4)

Dieses Allylanion wurde - wie in der Einleitung erwähnt - bereits von MARTENS hergestellt und untersucht ¹⁷⁾. Da die dynamischen Prozesse in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel gemessen wurden, die Frage der Konfiguration aber - wie gezeigt - nur bei Temperaturen unter -20°C geklärt werden kann, war eine Erweiterung der bisherigen Untersuchungen notwendig.

Die Synthese des 2,3-cis,trans-Diphenylcyclopropan-1-carbonitrils (30) wurde nach der Vorschrift von MARTENS durchgeführt. Deprotonierung mit Lithiumcyclohexylisopropylamid in Tetrahydrofuran bei 25°C, gefolgt von der Cyclopropyl-Allylanion-Ringöffnung, lieferte das gewünschte Allylanion 4.

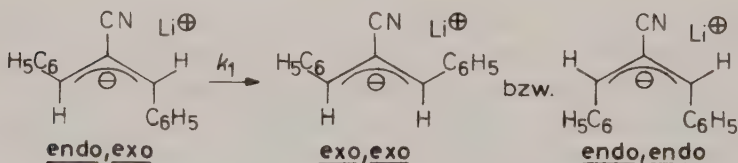


Das ^1H -NMR-Spektrum in deuteriertem Tetrahydrofuran zeigte bei -28°C neben den Signalen des endo,exo-Anions 4 bei $\delta = 4.53$ bzw. 5.31 (91%) weitere bei $\delta = 5.00$ bzw. 5.08 , Abb. 24 .

Da diese beiden Signale eine Intensität von 4.5 bzw. 4.2% aufweisen, d.h. nahezu identisch sind, war eine Zuordnung mit Hilfe der Protonierung nicht möglich.

Über 0°C verschwanden zunächst die beiden kleinen Signale, ehe bei etwa 20°C auch die Signale des endo,exo-Anions 4 deutliche Linienverbreiterung zeigten. Der Koaleszenzpunkt (ca. 60 - 65°C) ließ sich nicht mehr ganz erreichen, da bei Temperaturen um 55°C beträchtliche Zersetzung eintritt.

Mit der beim 2-Ethyl-allylanion gemachten Näherung (Schema II) konnte auch hier das Spektrum rechnerisch analysiert werden, Abb. 25 . Damit ergibt sich für die Isomerisierung des endo,exo-Anions 4 zu einem der beiden anderen Isomeren:



$$E_A = 18.1 \pm 1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$76.1 \pm 4.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 17.4 \pm 2.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$73.1 \pm 8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 3.0 \pm 7.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$13.0 \pm 29.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\log A = 14.0 \pm 1.0$$

$$\Delta G_{273}^\ddagger = 16.4 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$68.9 \pm 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

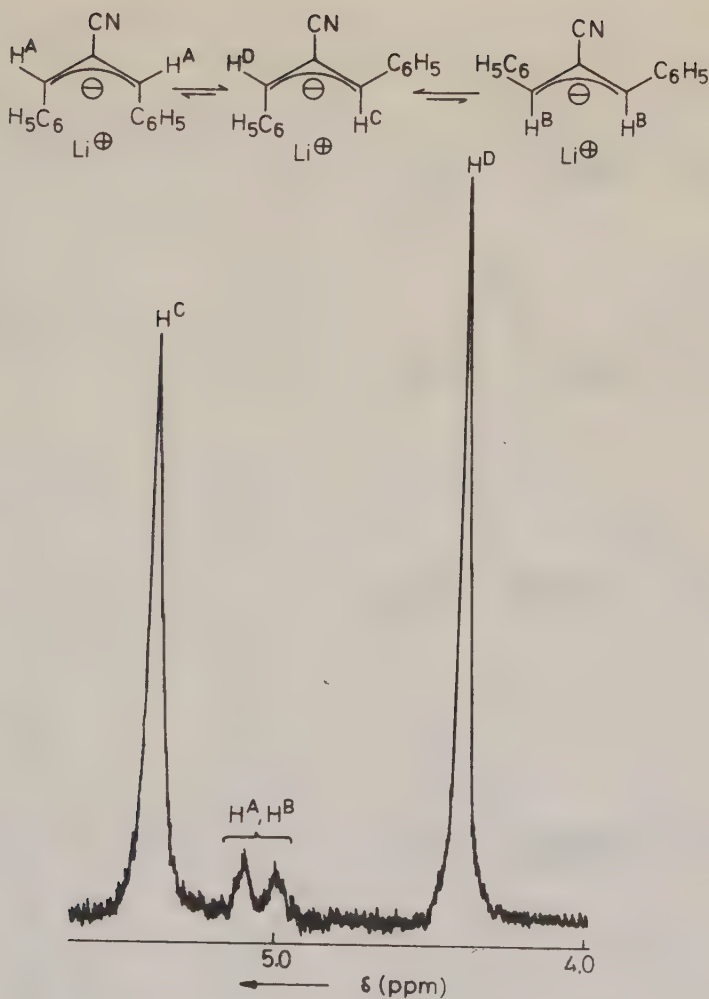


Abb. 24 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-cyanoallylanions (4) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -28°C (Gegenion Lithium)

Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem $\Delta G^\ddagger$ -Wert von MARTENS für das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid:

$$\Delta G_{335}^\ddagger = 16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 69.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(für Dimethylsulfoxid, Gegenion Lithium, Natrium, Kalium)

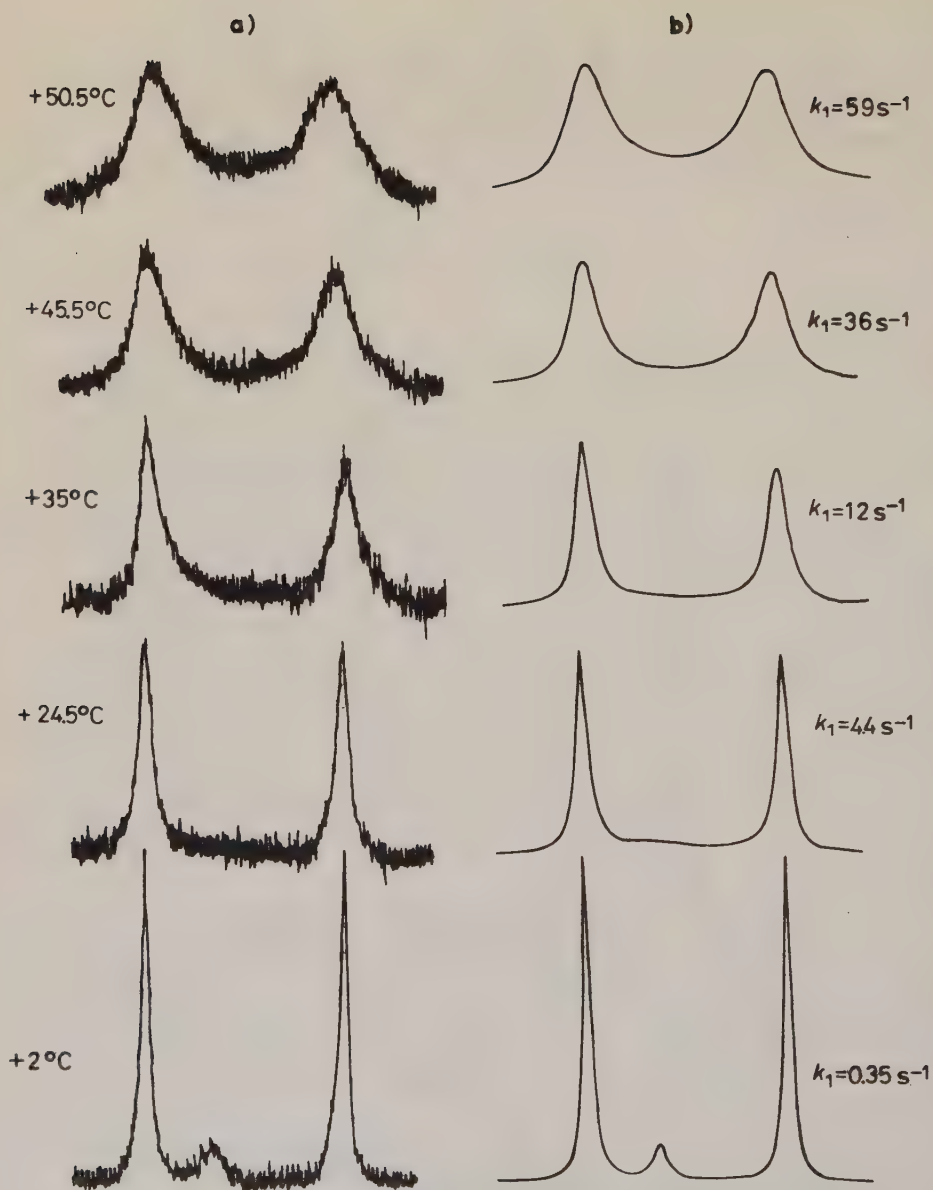
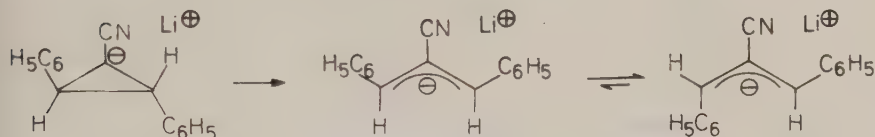


Abb. 25 : Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Allylsignale des 1,3-Diphenyl-2-cyano-allylanions (4) in $[\text{D}_8]\text{THF}$
a) gemessene b) berechnete Linienform

Gleichzeitig beweist diese Übereinstimmung erneut, daß Anion 4 auch in Tetrahydrofuran als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt.

Damit aber wurde das Ergebnis von MARTENS bestätigt, daß die Allylanionrotationsbarriere gegenüber der Cyclopropylanionringöffnung begünstigt ist ¹⁷⁾:



$$\Delta G_{273}^{\ddagger} = 18.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 76.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{273}^{\ddagger} = 16.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 68.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9. 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-2-cyano-allylanion (5)

Auf Grund des vorigen Sachverhaltes konnte keine Aussage über die Stereochemie der Cyclopropylanion $\rightarrow$ Allylanion-Ringöffnung ⁴³⁾ gemacht werden. Es lag deshalb nahe, Substituenten in die Benzolringe einzubringen, welche die Rotationsbarriere im Allylanion möglicherweise stärker erhöhen als diejenige der Ringöffnung. In diesem Zusammenhang wurden para-substituierte Cyclopropane ins Auge gefaßt. Leider schieden R_2N -Substituenten auf Grund synthetischer Probleme aus. Deshalb wurde das p-Methoxy-substituierte System hergestellt und untersucht.

Als Ausgangssubstanz diente 2,3-cis,trans-Bis-(p-methoxyphenyl)-cyclopropan-1-carbonitril (33), das aus der bekannten Carbonsäure 31 ⁴⁴⁾ über das Säureamid 32 gewonnen wurde.

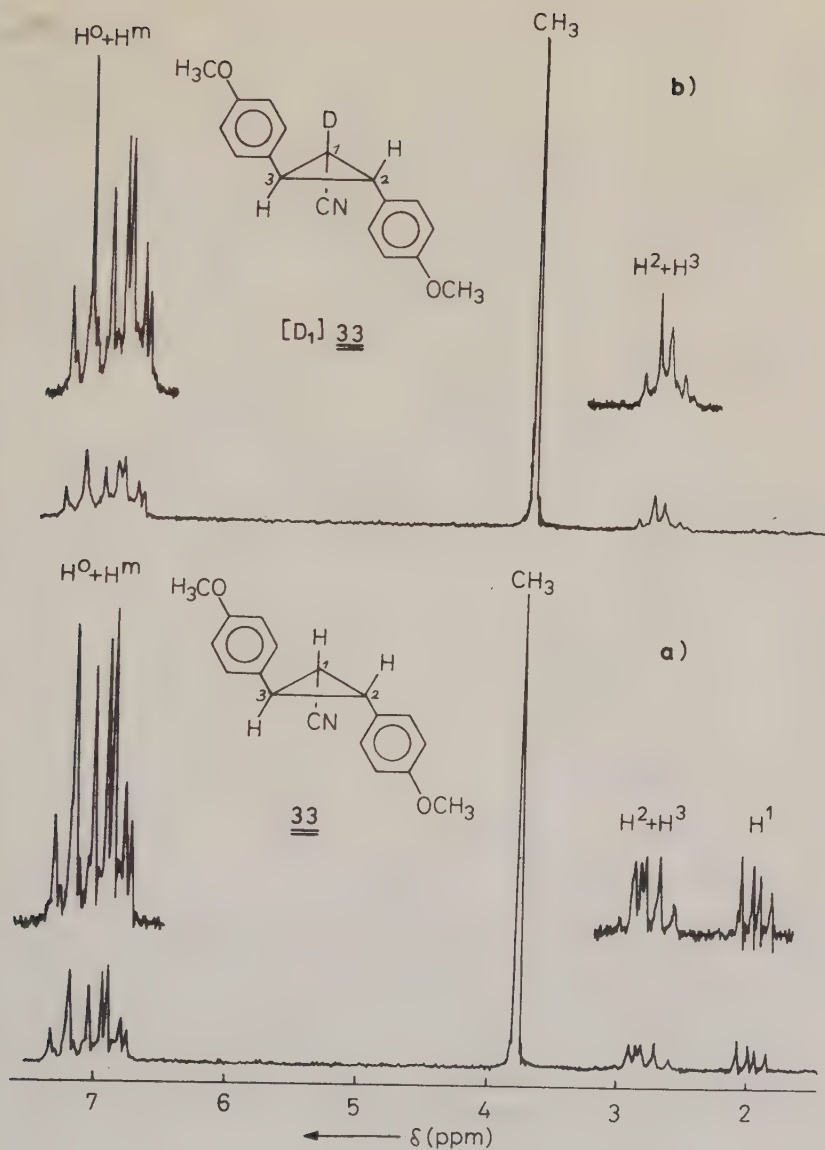
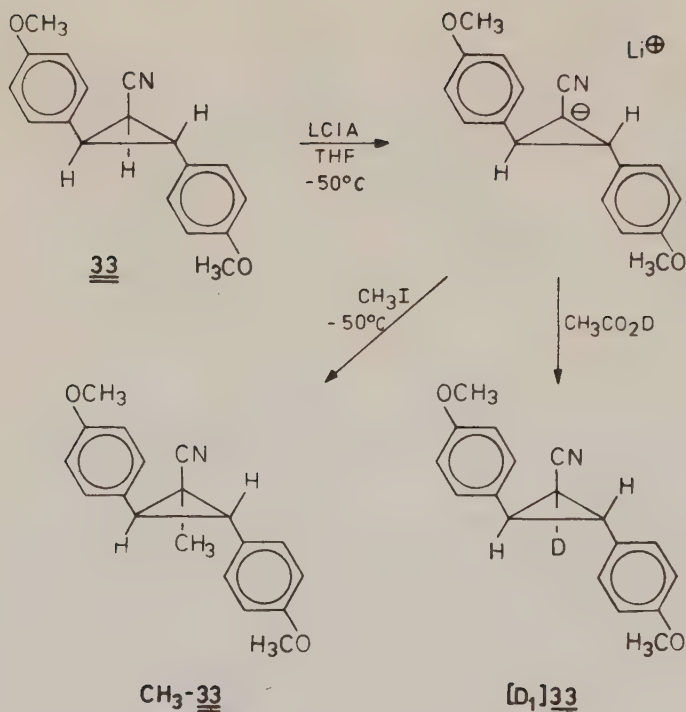
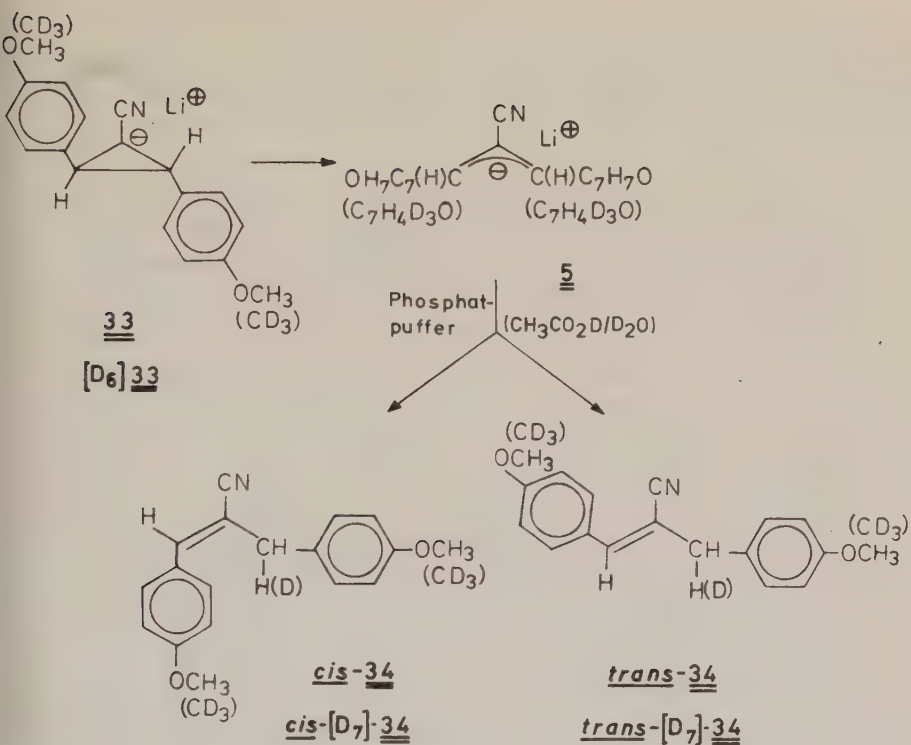


Abb. 26 : ^1H -NMR-Spektrum des Carbonitrils **33** (a) und der an C^1 deuterierten Verbindung $[\text{D}_1]\text{33}$ (b) in Deuteriochloroform mit TMS als internem Standard



Da hier die Benzylprotonensignale mit den Methoxysignalen im ^1H -NMR-Spektrum zusammenfallen, wurde die an den Methylgruppen vollständig deuterierte Verbindung $[\text{D}_6]$ **33** - von Phenol und $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfat ausgehend - hergestellt. Analoge Reaktion mit Lithiumcyclohexylisopropylamid, Erwärmung auf 20°C und anschließende Deuterierung ergab nun ein cis/trans-Gemisch des Zimtsäurenitrils $[\text{D}_7]$ **34** im Verhältnis 50:50.

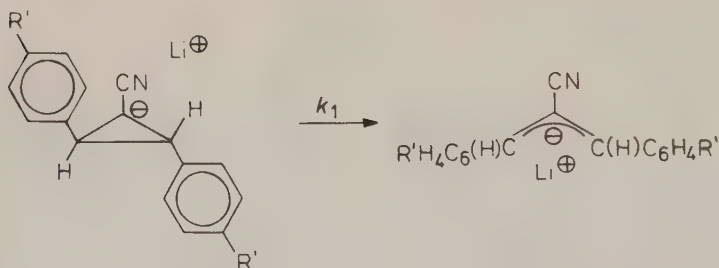


Kinetik der Ringöffnung:

Da die Protonierung des Allylanions **5** teilweise von Polymerisierung begleitet ist und die Signale der Methoxy- bzw. Benzylwasserstoffe im ^1H -NMR-Spektrum von **34** ähnliche chemische Verschiebungen zeigen, konnte die Ringöffnung kinetisch nur mit Hilfe der Abnahme der Cyclopropan-Konzentration bestimmt werden. Dies geschah bei -11.2 , -15.2 , -19.6 , -24.6 und -28.6°C . Die logarithmische Auftragung der Konzentration von **33** gegen die Zeit lieferte Geraden, ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung stand damit in Einklang. Aus der Steigung konnten die Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung bei der jeweiligen Temperatur ermittelt werden.

Temperatur (°C)	$10^4 \cdot k_1$ [s ⁻¹]
-11.1	11.7
-15.2	5.8
-19.6	3.1
-24.6	1.4
-28.6	0.67

Daraus resultieren folgende Aktivierungsparameter:



	R' = OCH ₃	R' = H
E_A	$= 19.4 \pm 1.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 81.5 \pm 4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$18.5 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $77.7 \pm 6.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger$	$= 19.1 \pm 0.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 80.3 \pm 3.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$18.0 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $75.6 \pm 6.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger$	$= 1.0 \pm 4.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $= 4.0 \pm 17.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$-1.0 \pm 6.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $-4.0 \pm 25.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\log A$	$= 13.2 \pm 1.2$	13.0 ± 1.4
$\Delta G_{253}^\ddagger$	$= 18.8 \pm 0.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 80.0 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$18.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $76.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Zum Vergleich sind die von MARTENS ermittelten Werte des am Phenylkern unsubstituierten Anions (R' = H) mit angegeben ¹⁷⁾.

Es erweist sich somit, daß die Ringöffnung zum Allylanion durch den Donorsubstituenten $-\text{OCH}_3$ etwas erschwert wird, wie es zu erwarten ist.

Wie sieht es mit der Allylanionrotationsbarriere aus?

Das Tieftemperaturspektrum des Allylanions 5 in deuteriertem Tetrahydrofuran zeigt bei -34°C das Aromatenmultiplett bei $\delta = 6.30 - 7.00$ (H^O und H^m). Im Allylbereich sind drei Signale bei $\delta = 5.10$, 4.91 und 4.38 zu finden, Abb. 27 .

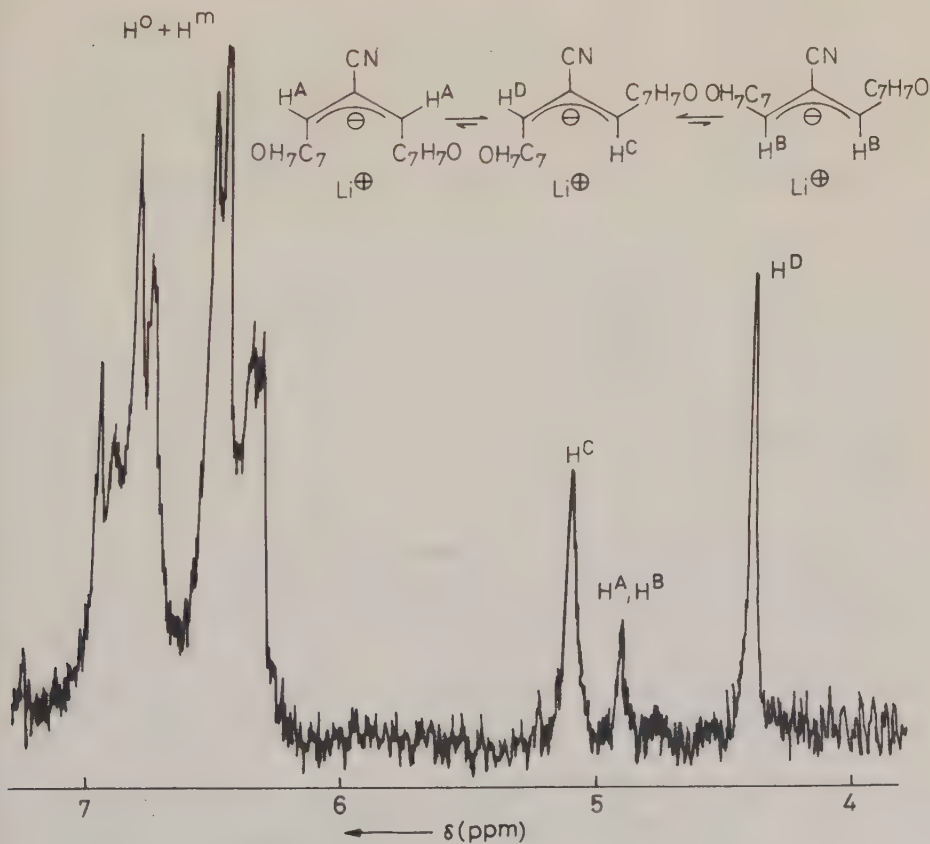
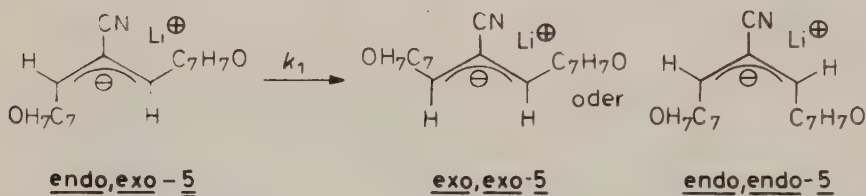


Abb. 27 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-2-cyanoallylanions (5) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -34°C (Gegenion Lithium)

Die intensiven Signale bei 4.38 und 5.10 werden wiederum vom endo,exo-Allylanion 5 verursacht (84%), das Signal bei $\delta = 4.91$ kommt dem exo,exo- und/oder endo,endo-Allylanion 5 zu, wobei die eindeutige Zuordnung wegen der bei der Protonierung erfolgenden Polymerenbildung nicht möglich ist.

Die dynamischen Prozesse entsprechen vollkommen denjenigen beim Allylanion 4, Abb. 28. Für die Isomerisierung des endo,exo-Anions 5 zum endo,endo- oder exo,exo-Anion 5 ergeben sich folgende Werte:



E_A	$= 16.8 \pm 1.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$70.6 \pm 7.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger$	$= 16.2 \pm 1.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$68.1 \pm 7.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger$	$= 1.0 \pm 7.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$4.0 \pm 29.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\log A$	$= 13.4 \pm 1.5$	
$\Delta G_{273}^\ddagger$	$= 16.0 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$67.2 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Damit ergibt sich zunächst überraschenderweise, daß die p-Methoxygruppen die Allylrotation nicht erschweren, sondern geringfügig erleichtern. MARTENS fand bei der unsubstituierten Verbindung einen $\Delta G_{335}^\ddagger$ -Wert von $16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $69.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Ringöffnung und Allylrotation wird also hier noch ungünstiger als im unsubstituierten Fall.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Anions 5 in Dimethylsulfoxid konnte die Rotationsbarriere in diesem Lösungsmittel nicht untersucht werden. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, daß das elektronenreiche Methoxy-allylanion 5 in Tetrahydrofuran zu einem erheblichen Anteil Kontaktionenpaare bildet, welche die Rotationsbarriere scheinbar senken.

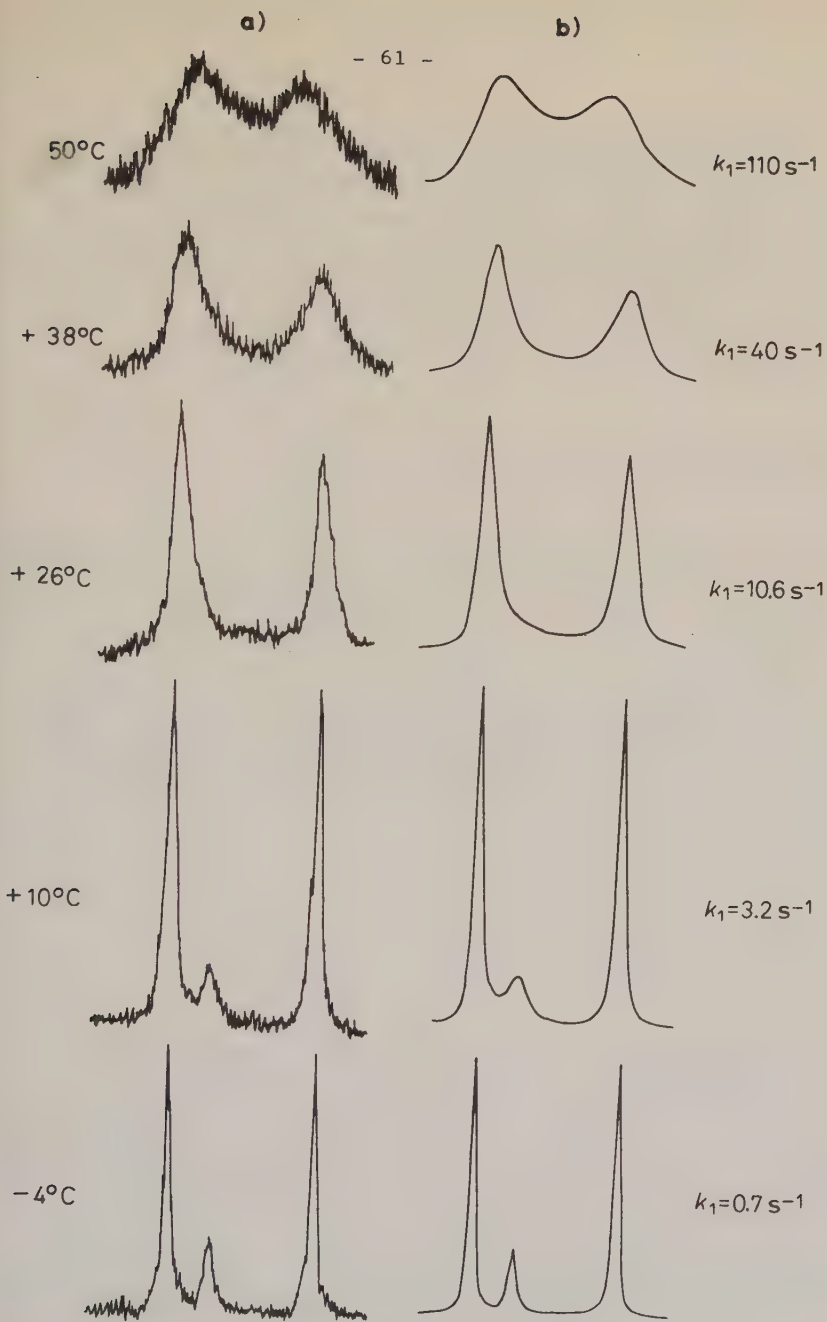


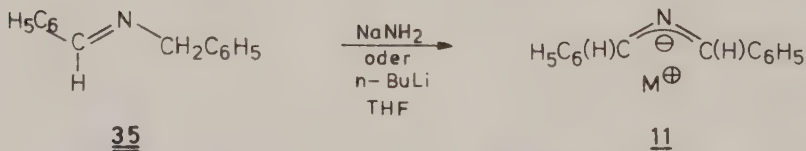
Abb. 28 : Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Allylsignale des Allylanions 5 in $[\text{D}_8]\text{THF}$
 a) gemessene b) berechnete Linienformen

Dafür spricht die Beobachtung von YOUNG ³⁵⁾, der beim Vergleich des 1,3-Diphenyl-2-methyl-allylanions mit dem 1,3-Ditolyl-2-methyl-allylanion einen höheren Kontaktionenpaaranteil für das letztere findet. Er macht dafür eine größere Elektronendichte im Allylanion - bedingt durch die Methylgruppen - verantwortlich. Dies hat eine größere Tendenz zu Kontaktionenpaaren zur Folge. Dieser Effekt sollte bei Allylanion 5 noch verstärkt sein.

10. 1,3-Diphenyl-2-aza-allylanion (11)

Nachdem genauere Untersuchungen zu Konfiguration und Rotationsbarriere des von KAUFFMANN ¹⁹⁾ erstmals hergestellten Allylanions 11 nicht vorliegen, fügen wir dieses System unserer Untersuchung an. Vor allem der Vergleich mit dem 1,3-Diphenyl-allylanion (2) sollte von Interesse sein.

Nach Lit. ⁴⁵⁾ wurde die Schiffsche Base 35 aus Benzaldehyd und Benzylamin hergestellt. Die Deprotonierung mit Natriumamid bei 45°C oder mit n-Butyllithium bei 20°C liefert das Allylanion 11.



Das ¹H-NMR-Spektrum der dunkelroten Lösung in Tetrahydrofuran weist bei 30°C ein Multiplett für H^o und H^m bei δ = 6.75 auf, H^p absorbiert bei δ = 6.15, Abb. 29a. Der Verdacht, daß das scharfe Signal bei δ = 6.60 durch die Allylwasserstoffe verursacht wird, ließ sich mit Hilfe des deuterierten Allylanions [D₁₀]11 beweisen. Dieses zeigt das im Temperaturbereich zwischen -60°C und +60°C scharfe Allylsignal bei δ = 6.60. Damit in Einklang ist die exo-exo- oder die endo,endo-Konfiguration. Alternativ kommt noch die schnelle Rotation in Frage.

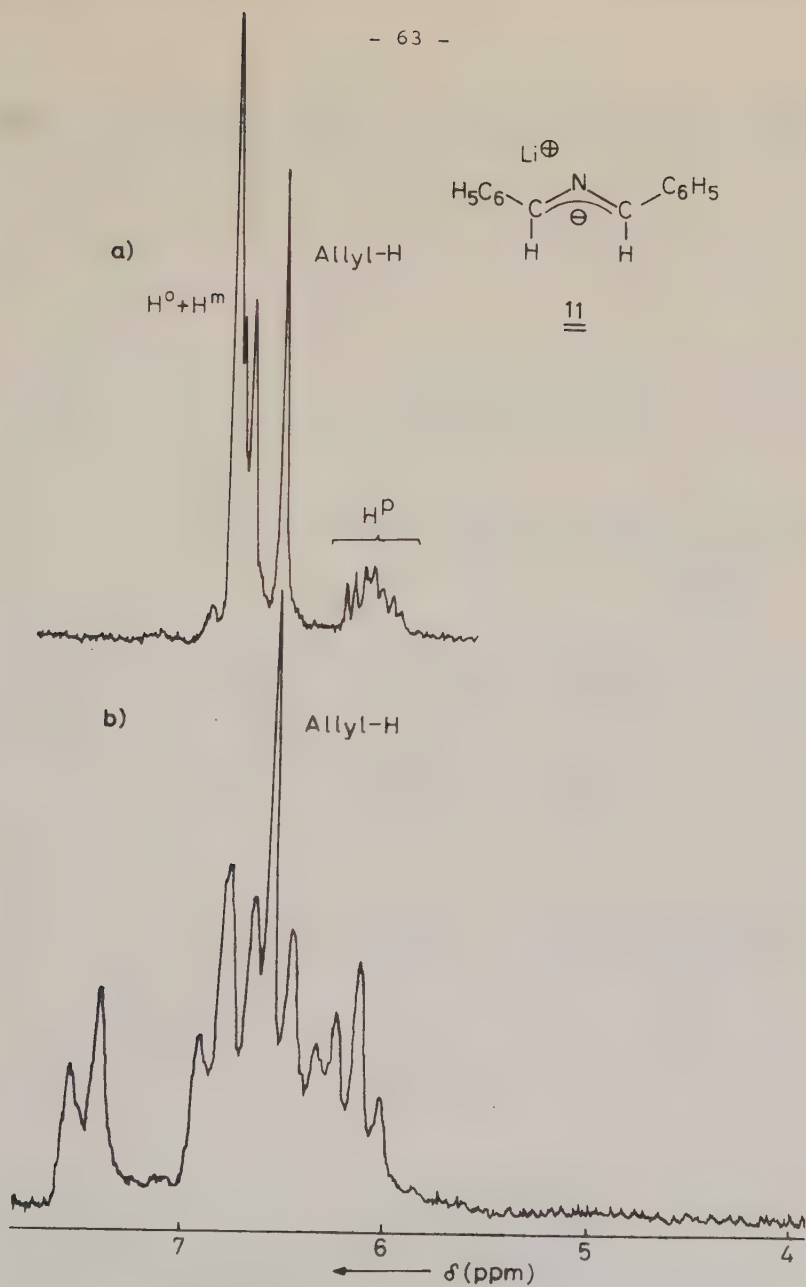


Abb. 29 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-aza-allylanions (11) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (Gegenion Lithium) a) bei 30°C b) bei -50°C

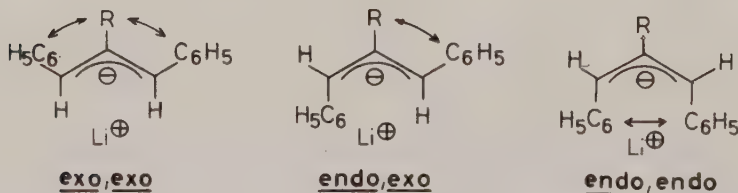
Cycloadditionsversuche ⁴⁶⁾ sprechen für die exo,exo-Konfiguration. Ein weiterer Beleg ist das Tieftemperaturspektrum von Anion 11. Bei -50°C findet man nämlich eine Hoch- bzw. Tieffeldverschiebung von Phenylprotonen zu $\delta = 6.40$ bzw. 7.40 , Abb. 29b. Ein ähnliches Ergebnis liegt beim 1,3-Diphenyl-allylanion (2) vor ¹⁵⁾, das die exo,exo-Anordnung bevorzugt.

Damit scheint die exo,exo-Konfiguration von Allylanion 11 gesichert. Über die Rotationsbarriere kann - wie auch beim 2-t-Butylallylanion 10 - keine Aussage gemacht werden.

11. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

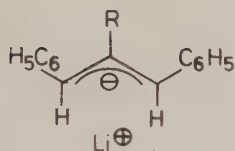
a) Stereochemie

Tabelle 2 faßt die Anteile der einzelnen Isomeren bei substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen zusammen. Die gefundenen Veränderungen bei Variation von R an C^2 resultieren aus den Wechselwirkungen von R mit den Phenylgruppen in der exo,exo- bzw. endo,exo-Konfiguration sowie der beiden Phenylgruppen in der endo,endo-Form.

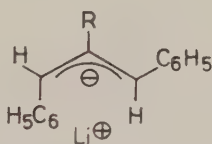


Wie Tabelle 2 zeigt, ist die sterische Beeinflussung durch den Rest R der entscheidende Faktor. Diese verursacht die zunehmende Verschiebung des Gleichgewichtes von der exo,exo-Konfiguration bei Allylanion 2 ($\text{R} = \text{H}$) ¹⁶⁾ zu dem endo,endo-Isomeren bei Allylanion 10 ($\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$).

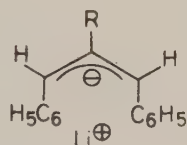
Tabelle 2 : Isomerenverteilung der 2-substituierten 1,3-Diphenylallylanionen mit Lithium als Gegenion in THF (alle Prozentangaben beziehen sich auf die in den einzelnen Abschnitten angegebenen Temperaturen, bei denen das jeweilige Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum erhalten wurde)



exo,exo



endo,exo



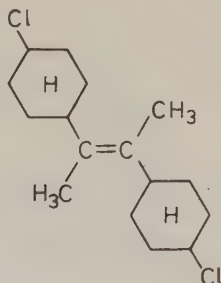
endo,endo

H	<u>2</u>	92.0	8.0	-
CH ₃	<u>3</u>	8.0	92.0	-
CN	<u>4</u>	4.5	91.0	4.5
CN	<u>5</u>	a)	84.0	a)
C ₂ H ₅	<u>6</u>	15.0	68.0	17.0
CH ₂ C ₆ H ₅	<u>7</u>	a)	63.0	a)
CH(CH ₃) ₂	<u>8</u>	-	38.0	62.0
C ₆ H ₅	<u>9</u>	-	56.0	44.0
C(CH ₃) ₃	<u>10</u>	-	-	100.0

a) restliche Anteile nicht eindeutig zuzuordnen!

Bei Anion 10 kann die ungünstige Wechselwirkung der Phenylgruppen - wie die Verschiebungen der ortho-Wasserstoffe bei tiefer Temperatur beweisen - durch teilweise Verdrillung verringert werden. Sterisch nicht zu anspruchsvolle Gruppen wie -CN, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂C₆H₅ und -C₆H₅ bevorzugen dementsprechend die endo,exo-Konfiguration.

Ähnliche Destabilisierungen des Grundzustandes werden bei hochsubstituierten Olefinen diskutiert. So lieferte eine "consistent force field"-Rechnung für das 1,2-trans-Di-*t*-butyl-buten-(2) eine Verdrillung um 22° , für das Tetra-*t*-butyl-ethylen sogar um 75° ⁴⁷⁾. Im folgenden Butenderivat wurde röntgenographisch ein diedrischer Winkel von 16° gefunden ⁴⁸⁾.



Damit konnte erstmals eine systematische Untersuchung im Allylsystem durchgeführt werden. Vergleichbare Ergebnisse sind weder auf dem Gebiet des Allylkations noch des Allylradikals bekannt. Besonders in Hinblick auf einen Vergleich der Situation bei Kation, Radikal und Anion wäre dies aber von Interesse.

b) Ionenpaarcharakter

Wodurch ist bewiesen, daß in allen Fällen solvensgetrennte Ionenpaare vorliegen? Nur dann hat ja die anschließende Diskussion einer Allylanion-Rotationsbarriere einen Sinn.

1. Für das Allylanion 2 (R = H) konnten SCHNEIDER ¹⁶⁾ sowie YOUNG ¹⁵⁾ zeigen, daß unter den von mir gewählten Bedingungen praktisch ausschließlich solvensgetrennte Ionenpaare vorliegen.
2. Allylanion 4 (R = CN) zeigt in Tetrahydrofuran mit Lithium als Gegenion die gleiche freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$, wie bereits MARTENS ^{17), 49)} in Dimethylsulfoxid mit Lithium, Natrium und Kalium als Gegenion gefunden hatte.

3. Für das 2-Methyl-allylanion 3 postulierte YOUNG ³⁵⁾ den größten Anteil an Kontaktionenpaaren - im Vergleich mit Allylanion 9 ($R = C_6H_5$) und 10 ($R = t-C_4H_9$). Wie in Abschnitt 2. gezeigt, bewirkt der Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid - welches Lithium gut solvatisiert ^{2), 50)} - zur Anionlösung 3 in Tetrahydrofuran innerhalb der Fehlergrenzen jedoch keine Veränderung der Linienform der Allylwasserstoffsignale. Kontaktionenpaare können also auch bei 3 keine Rolle bei der Kinetik der Isomerisierung spielen. Auch die Verwendung verschiedener Basen verursachte keinen Effekt auf die Rotationsbarriere; so hatte der Wechsel von Lithiumcyclohexylisopropylamid zu n-Butyllithium bei Allylanion 3 oder von n-Butyllithium/Tetramethylethylen-diamin zu t-Butyllithium bei Anion 8 keinen Einfluß auf die Signalgestalt.

Damit ergibt sich als Gesamtfazit: Mit Ausnahme des Methoxy-substituierten 2-Cyano-allylanions 5 ist bei allen anderen substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen, bei denen Rotationsbarrieren bestimmt wurden, das überwiegende Vorliegen von solvensgetrennten Ionenpaaren gesichert, da ein Ionenpaareffekt nie beobachtet werden konnte.

c) Allylanion-Rotationsbarriere

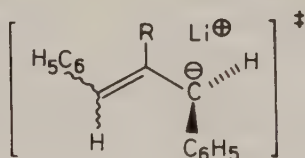
Die in den einzelnen Abschnitten diskutierten Veränderungen der ¹H-NMR-Signale sind nicht auf ein Gleichgewicht Propen $\rightleftharpoons$ Allylanion, mithin auf Protonenkatalyse, zurückzuführen. Dies machte ein Zusatz von Propen zur Allylanionlösung deutlich, der keinerlei Veränderungen im Spektrum hervorrief. Auch die eingesetzte Basenmenge spielte keine Rolle.

Als weitere Möglichkeit muß man die Isomerisierung über den Ring-schluß zum Cyclopropylanion, gefolgt von einer Ringöffnung, in Betracht ziehen:



Dieser Ablauf wird bei der Allylkation-Isomerisierung⁵¹⁾ diskutiert. Im Falle des Allylanions 4 (R = CN) konnte aber MARTENS zeigen, daß sogar die Ringöffnung des Cyclopropylanions gegenüber der Allylanion-Rotation die höhere Aktivierungsenergie besitzt¹⁷⁾, vom Ringschluß somit ganz zu schweigen. Dieser Sachverhalt bestätigte sich bei Allylanion 5. Zudem müßten bei 2-Alkyl-substituierten Allylanionen im Falle einer Isomerisierung über das Cyclopropylanion deutlich höhere Aktivierungsenergien als bei den 2-Cyano-substituierten Anionen 4 und 5 zu finden sein. In dieselbe Richtung weisen auch die MO-Berechnungen von Abschnitt e).

Damit bleibt für die Isomerisierung nur der Austausch der Substituenten an C¹ und C³ durch Einfachrotation übrig. Der Übergangszustand kann am besten mit einem Benzylianion beschrieben werden:



Die sterische Beeinflussung ist damit im Übergangszustand wesentlich kleiner als im Grundzustand. Damit aber wird die Erniedrigung der Rotationsbarriere im Vergleich mit Allylanion 2 (R = H) zu einem Maß für die Destabilisierung des Grundzustandes bei steigender sterischer Belastung von R, wenn man annimmt, daß der Substituent die energetische Lage des Übergangszustandes nur unbedeutend beeinflusst. Dies sollte in erster Näherung in der von mir untersuchten Reihe der Fall sein. Tabelle 3 faßt die Aktivierungsparameter der untersuchten Allylanionen zusammen. Das von SCHNEIDER¹⁶⁾ bearbeitete Allylanion 2 ist mit aufgenommen. Abgesehen von Allylanion 8 handelt es sich immer um die Werte für die Isomerisierung des endo,exo-Allylanions. Da im Falle von 8 die Grundzustände praktisch energiegelich sind (38 bzw. 62% in der Isomerenverteilung), ist innerhalb der oben gemachten Näherung bezüglich des Übergangszustandes ein nahezu identischer Wert für die Isomerisierung des endo,exo-Anions 8 zu erwarten.

Tabelle 3 : Rotationsbarrieren in 2-substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen

R	E_A	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G_{273}^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	logA	E_A	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G_{273}^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	J mol ⁻¹ K ⁻¹
$\Delta S^\ddagger$:										
H <u>2</u>	17.6	17.3 ⁺ -1.0	17.0 ^{a)}	2 ⁺ 8	13.4	73.9	72.7 ⁺ -4.2	71.4 ^{a)}		8 ⁺ 34
CH ₃ <u>3</u>	16.0 ⁺ -2.7	15.5 ⁺ -2.2	14.2 ⁺ -0.2	4 ⁺ 9	14.1 ⁺ -2.0	67.2 ⁺ -11.3	65.1 ⁺ -9.2	59.7 ⁺ -0.8		17 ⁺ 38
C ₆ H ₅ <u>9</u>	15.5 ⁺ -1.5	14.9 ⁺ -0.9	14.3 ⁺ -0.2	2 ⁺ 4	13.7 ⁺ -1.3	65.1 ⁺ 6.3	62.6 ⁺ -3.8	60.1 ⁺ -0.8		8 ⁺ 17
C ₂ H ₅ <u>6</u>	15.5 ⁺ -3.0	14.3 ⁺ -2.5	13.8 ⁺ -0.4	3 ⁺ 9	14.4 ⁺ -3.0	65.1 ⁺ -12.6	60.1 ⁺ -10.5	58.0 ⁺ -1.7		13 ⁺ 38
C ₃ H ₇ <u>8</u>	11.8 ⁺ -2.0	11.1 ⁺ -2.0	12.5 ⁺ -0.2	-5 ⁺ 5	12.1 ⁺ -2.0	49.6 ⁺ -8.4	46.6 ⁺ -8.4	52.5 ⁺ -0.9		-21 ⁺ 21
CN <u>4</u>	18.1 ⁺ -1.1	17.4 ⁺ -2.0	16.4 ⁺ -0.1	3 ⁺ 7	14.0 ⁺ -1.0	76.1 ⁺ 4.6	73.1 ⁺ -8.4	68.9 ⁺ -0.4		13 ⁺ 29
CN ^{b)} <u>5</u>	16.8 ⁺ -1.7	16.2 ⁺ -1.8	16.0 ⁺ -0.2	1 ⁺ 7	13.4 ⁺ -1.5	70.6 ⁺ 7.1	68.1 ⁺ -7.6	67.2 ⁺ -0.8		4 ⁺ 29

a) dieser Wert bezieht sich auf 233K

b) C₇H₇O an Stelle von C₆H₅

Tabelle 3 lehrt, daß das 1,3-Diphenyl-allylanion (2) eine um etwa $4.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ oder $19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höhere Rotationsbarriere als das 2-Isopropyl-anion 8 aufweist. Dieser Betrag ist damit ein Maß für die Destabilisierung des Grundzustandes durch den Substituenten C_3H_7 . Weiter zeigt sich, daß alle anderen untersuchten Anionen, nämlich 3, 6 und 9 untereinander ähnliche freie Aktivierungsenergien besitzen. Mit anderen Worten: die energetische Anhebung des Grundzustandes durch die Substituenten Methyl, Ethyl und Phenyl bewegt sich in der gleichen Größenordnung. Ferner ergibt sich, daß die Werte der Cyano-substituierten Allylanionen 4 und 5 auch in diese Reihe passen.

Die untersuchte Allylanionserie erlaubt des weiteren auch eine Abschätzung der Rotationsbarriere im unsubstituierten, solvensgetrennten Allylanion. Dessen Rotationsbarriere sollte höchstens um den Betrag der Benzylresonanz erhöht sein. Zur Abschätzung der unterschiedlichen Stabilisierung im Übergangszustand soll deshalb ein Vergleich der pK-Werte von Methan und Toluol herangezogen werden. Die pK_s - Differenz ⁵²⁾ von 22 liefert bei 25°C ein $\Delta G^\ddagger$ von etwa $27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Unter der Annahme, daß der Übergangszustand bei der Allylisomerisierung zu etwa 66% von der Benzylresonanz profitiert, sollte die Rotationsbarriere im unsubstituierten Allylanion einen $\Delta G^\ddagger$ - Wert von etwa $36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzen. Berücksichtigt man ferner, daß beim unsubstituierten Allylanion der Grundzustand höher liegt als bei den 1,3-Diphenyl-allylanionen, so daß die Barriere im Allylanion $< 36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sein muß, dann kommt man in einen Bereich, der auch zahlenmäßig mit dem Ergebnis von MO-Berechnungen ($\leq 26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) recht ordentlich übereinstimmt.

d) Cyclopropylanion-Allylanion-Ringöffnung

MARTENS ^{17), 49), 53)} konnte zeigen, daß im Falle des 2-Cyano-allylanions 4 die Ringöffnung gegenüber der Allylanionisomerisierung die höhere freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger_{273}$ besitzt, nämlich $18.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $76.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber $16.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $68.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dieser Befund wurde durch das an den Phenylringen substituierte 2-Cyano-allylanion 5 im wesentlichen bestätigt ($\Delta G_{273}^{\ddagger} = 18.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $79.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber $16.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $67.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ein Vergleich der beiden Allylanionen 4 und 5 zeigt, daß die Donoreigenschaften der Methoxygruppen die Ringöffnung geringfügig erschweren, der Erwartung entsprechend. Die dagegen zunächst überraschende Erniedrigung der Rotationsbarriere im Anion 5 - gegenüber 4 - findet fast zwangsläufig ihre Erklärung in einem Ionenpaareffekt, dem erheblichen Anteil an Kontaktionenpaaren bei der Methoxy-substituierten Verbindung. Damit stehen der hohen Aktivierungsenergie der Cyclopropylanion-Ringöffnung generell eine vergleichsweise niedere der Allylanion-Rotationsbarriere gegenüber. Interessant ist ferner, daß für das Cyclopropylkation-System sich die Verhältnisse umkehren ⁵¹⁾. Diese Tatsachen spiegeln auch die im folgenden diskutierten MO-Berechnungen wieder, die Herr Dr. H.-U. WAGNER, Universität München, durchführte.

e) MO-Berechnungen (Vergleich Anion und Kation im Cyclopropylsystem und im Allylsystem)

Tabelle 4 enthält die nach den Rechenverfahren ⁵⁴⁾ MINDO/3, STO-3G und 4-31G erhaltenen Energiewerte für die symmetrieerlaubten Ringöffnungsreaktionen ⁴³⁾ von Cyclopropylionen (disrotatorisch für das Kation, conrotatorisch für das Anion). Die Werte gelten jeweils für geometrieoptimierte Edukte, Produkte und Übergangszustände. Dabei gibt H_f die Bildungswärme der Ringöffnung an, während mittels STO-3G bzw. 4-31G die Gesamtenergie E_{Gesamt} sowie die relative Energie ΔE ermittelt wurden.

Die beim Cyclopropylanion übereinstimmend gefundene hohe Aktivierungsenergie von $> 30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ macht deutlich, weshalb alle bisherigen Beispiele für die Cyclopropylanion-Ringöffnung Substituenten aufweisen, welche diese Energie senken ⁵⁷⁾⁵⁸⁾.

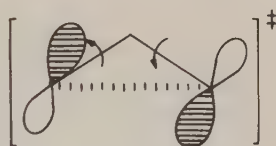
Tabelle 4 : Nach verschiedenen MO-Verfahren berechnete Energien der Cyclopropyl- und Allyllionen sowie der energetisch günstigen Übergangszustände (Kation disrotatorisch, Anion conrotatorisch)

						
1. <u>MINDO/3</u>						
H_f (kcal.mol ⁻¹)	+237.7	+242.0	+220.0	+50.1	+81.3	-40.3
(kJ.mol ⁻¹)	+998.7	+1016.8	+924.3	+210.5	+341.2	-169.3
ΔE (kcal.mol ⁻¹)	0	+4.3	-17.7	0	+31.2	-9.8
(kJ.mol ⁻¹)	0	+18.6	-74.4	0	+131.1	-41.2
2. <u>STO-3G</u>						
E_{Gesamt} (a.u.)	-114.76523 ⁵⁵⁾	- ⁵⁶⁾	-114.80953 ⁵⁵⁾	-114.82348	-114.71722	-114.83841
ΔE (kcal.mol ⁻¹)	0	- ⁵⁶⁾	-27.8	0	+66.7	-9.7
(kJ.mol ⁻¹)	0	-	-116.8	0	+280.3	-40.8
3. <u>4-31G</u>						
E_{Gesamt} (a.u.)	-115.95095 ⁵⁵⁾	-	-116.02516 ⁵⁵⁾	-116.16253	-116.10195	-116.22634
ΔE (kcal.mol ⁻¹)	0	-	-46.6	0	+38.0	-40.0
(kJ.mol ⁻¹)	0	-	-195.8	0	+159.7	-268.1

Im Gegensatz dazu steht die geringe Aktivierungsenergie für die Ringöffnung beim Cyclopropylkation, übrigens in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ⁵¹⁾. Ursache dafür ist das unterschiedliche Ausmaß an Bindung im Übergangszustand. Dies soll durch das folgende qualitative Bild verdeutlicht werden, das die stärkere Bindung im Übergangszustand der Disrotation anzeigt. Die aus der Rechnung resultierende Überlappungspopulation (0.190 für das Kation und 0.035 für das Anion mittels STO-3G-Programm) bestätigt den qualitativen Befund.



Kation



Anion

Es sei aber auch an die Rolle des Gegenions erinnert: Liegen Cyclopropylanionen als Kontaktionenpaare vor, wird die Aktivierungsenergie zusätzlich erhöht. Es kommt dann unter Umständen zu keiner Öffnung mehr (siehe II)).

Doch nun zur Frage der Allyl-Isomerisierung. Tabelle 5 faßt die Rotationsbarrieren um eine Bindung bei Allylanionen bzw. Allylkationen zusammen (nach STO-3G bzw. 4-31G ermittelte Gesamtenergien E_{Gesamt} sowie relative Energien ΔE). Dabei gibt Zeile a) die Werte für planare Strukturen an, während b) für einen rotierenden Teil gilt (nahezu planar für das Kation, beim Anion ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom mit nach außen weisendem Elektronenpaar).

Nach beiden Rechenmethoden ergibt sich für das Allylanion eine Barriere von etwa $26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, während die des Kations um ca. $8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher liegt. Unter Berücksichtigung der Benzylresonanz bei den von mir untersuchten 1,3-Diphenylallylanionen liefern Experiment und Rechnung eine gute Übereinstimmung (siehe auch Seite - 70-).

Tabelle 5 : Nach STO-3G und 4-31G berechnete Gesamtenergien E_{Gesamt} (a.u.) sowie relative Energien ΔE für die nach STO-3G geometrioptimierten Übergangszustände der Allylion-Rotation um eine Bindung

		Allylanion		Allylkation	
		STO-3G	4-31G	STO-3G	4-31G
b)	 E_{Gesamt}	-114.83841	-116.22634	-114.80953	-116.02516
a)	 E_{Gesamt}	-114.79817	-116.18239	-114.75463	-115.96945
	ΔE (kcal·mol ⁻¹)	25.3	27.6	34.4	34.9
	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	106.3	116.0	144.5	146.6

Die ganze Problematik der Stereochemie der Cyclopropylanion-Allyl-anion-Isomerisierung verdeutlicht Abb. 30 .

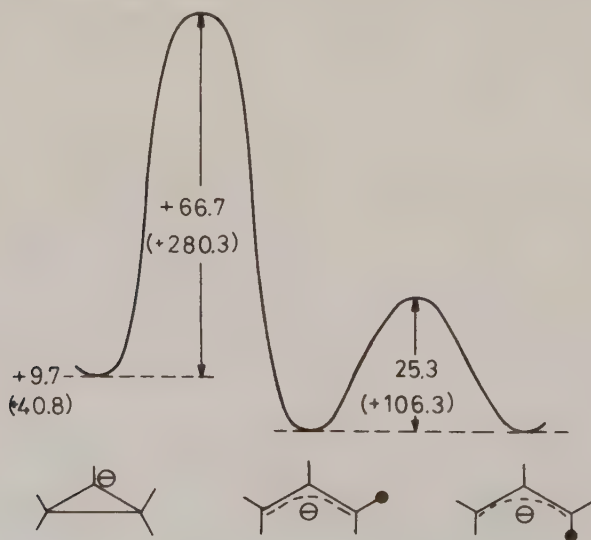
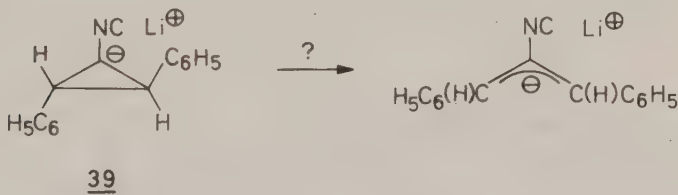


Abb. 30 : Maßstäbliche Darstellung der nach STO-3G berechneten Energieunterschiede (in kcal·mol⁻¹ bzw. kJ·mol⁻¹) für die conrotatorische Cyclopropylanion-Ringöffnung sowie die Isomerisierung des Allylanions

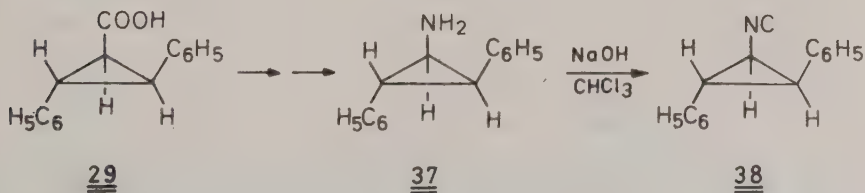
Die energetischen Unterschiede der Ringöffnung sowie der Allyl-isomerisierung sind letztlich die Ursache dafür, daß der symmetrieerlaubte conrotatorische Verlauf der Cyclopropylanion-Allyl-anion-Ringöffnung nur mittels kinetischer Kriterien nachgewiesen werden kann ⁵⁹⁾.

II. Einfluß des Ionenpaarcharakters auf die Cyclopropylanion-Ringöffnung

WALBORSKY ^{60,61)} konnte zeigen, daß Cyclopropylisonitrile mit starken Basen in die entsprechenden Lithiumverbindungen überführt werden können. Da die Isonitrilgruppe ein schwächerer Akzeptor als die Nitrilgruppe ist, konnte mit einer rascheren Ringöffnung des Isonitrilanions 39⁻ gerechnet werden:

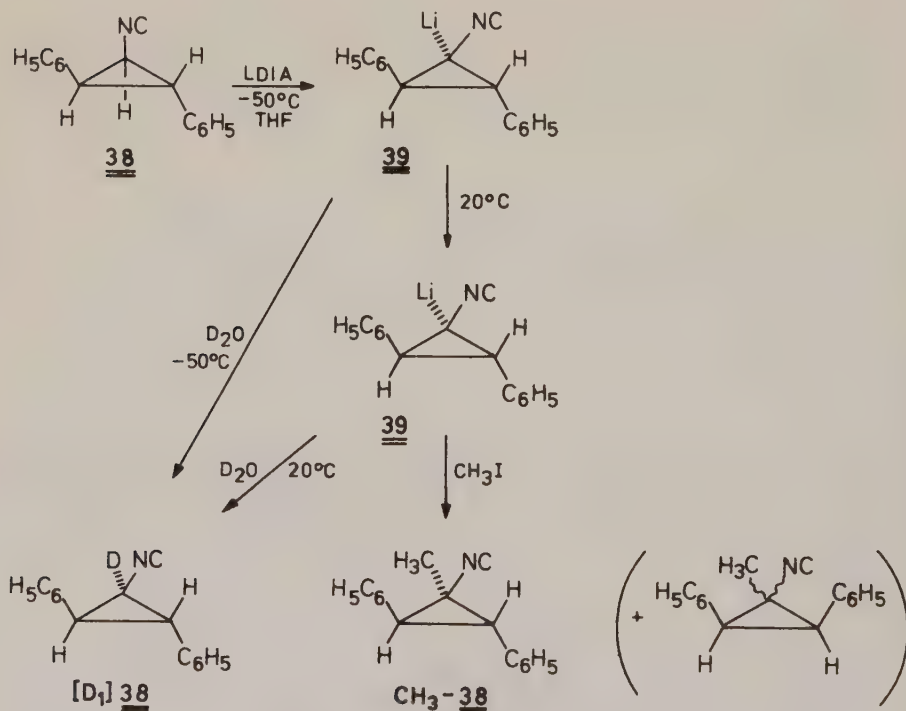


Das Isonitril 38 wurde aus der bekannten 2,3-trans-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure (29) ⁴⁴⁾ nach einer modifizierten CURTIUS-Reaktion ⁶²⁾ über das Amin 37 mittels Dichlorcarben ⁶³⁾ hergestellt.



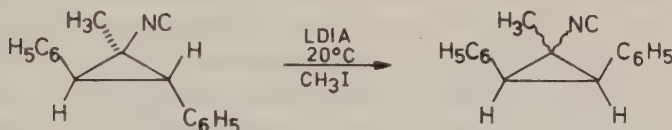
Das ^1H -NMR-Spektrum von 38 zeigte wie die Nitrilverbindung 30 ein ABX-Spektrum im Cyclopropylbereich, die trans-Konfiguration der Phenylringe beweisend.

Umsetzung des Isonitrils 38 mit Lithiumdiisopropylamid (LDIA) in Tetrahydrofuran bei -50°C lieferte eine braune Lösung. Nach fünf Minuten wurde mit D_2O versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte nach dem Aufarbeiten ein AB-Muster im Cyclopropylbereich. Damit in Einklang ist das Vorliegen einer Cyclopropyllithiumverbindung 39, die nach Deuterierung $[\text{D}_1]\text{38}$ ergab.



Ließ man die Anionlösung 39 auf 25°C kommen, so veränderte sich die Farbe der braunen Lösung kaum. Deuterierung lieferte wiederum in 87-proz. Ausbeute $[\text{D}_1]\text{38}$. Analoge Methylierung mit Methyljodid ergab quantitativ monomethyliertes Cyclopropan.

Dem ^1H -NMR-Spektrum zufolge ist aber das gemäß der Deuterierung zu erwartende Produkt CH_3 38 nur das Hauptprodukt mit etwa 70%. Daneben findet offenbar während der Methylierung - die quantitative Umsetzung mit Methyljodid benötigt ca. 20 min im Gegensatz zur Deuterierung, die nach 1 min bereits beendet ist - noch Äquilibrierung mittels überschüssiger Base zum isomeren Produkt statt, in dem die beiden Phenylringe cis zueinander stehen.



Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nämlich zusätzliche Singulets für die Cyclopropyl- und die Methylprotonen mit der relativen Intensität 2:3. Dies ist nur mit einer symmetrischen Struktur vereinbar (das Massenspektrum liefert mono-methyliertes Isonitril CH_3 38).

Entscheidend ist aber, daß selbst bei 25°C die Ringöffnung von 39 unterbleibt (!). Die Erklärung hierfür kann nur im Ionenpaarcharakter von 39 zu suchen sein. Tetrahydrofuran und das bei der Reaktion entstehende Diisopropylamin sind offenbar nicht in der Lage, aus 39 ein solvensgetrenntes Ionenpaar zu erzeugen, weil die Isonitrilgruppe ein schwächerer Akzeptor als die Nitrilgruppe ist. Diese Interpretation steht in Widerspruch zu der Feststellung von WALBORSKY ⁶⁰⁾, daß 1-Lithio-2,2-diphenyl-cyclopropan-1-isonitril unter den gleichen Lösungsmittelbedingungen solvensgetrennt ist. Die von ihm beobachtete Racemisierung einer optisch aktiven Spezies oberhalb -20°C sollte wohl auch in einem Kontaktionenpaar möglich sein.

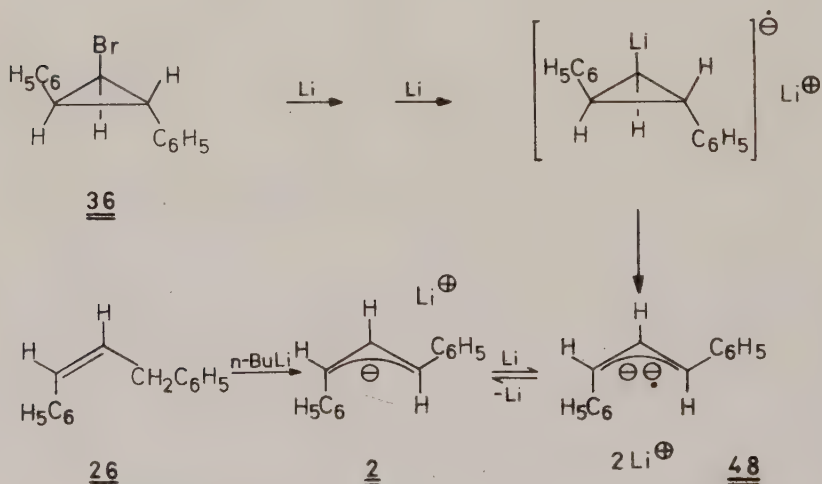
Damit zeigt das Beispiel des Lithio-Cyclopropans 39 deutlich auf, wie die Cyclopropylanion-Ringöffnung vom Ionenpaarcharakter abhängt. Weitere Beispiele hierzu lieferte insbesondere SCHNEIDER. Ersetzt man die Isonitrilgruppe durch $-\text{SC}_6\text{H}_5$ oder den ganz schwachen Akzeptor H, der für die Ringöffnung am günstigsten sein sollte, tritt keine Allylanion-Bildung mehr ein ^{16a), 59)}.

III. Elektronentransfer-Reaktionen von Allylanionen

A) Einleitung und Problemstellung

SCHNEIDER stellte das endo,exo-1,3-Diphenylallylanion (2) unter anderem durch Reduktion des Cyclopropylbromids 36 mit einem Überschuß Lithium her ¹⁶⁾. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum der so erhaltenen Lösung waren jedoch stets verbreitert. Dies legte die Existenz einer paramagnetischen Substanz nahe, was durch Beobachtung eines ESR-Signals bekräftigt wurde. Dieselben Verhältnisse erhielt er nach Deprotonierung des cis-Propens 26 mit n-Butyllithium zum Allylanion 2 und anschließendem Versetzen mit metallischem Lithium. Diese Ergebnisse sind im folgenden Schema IV zusammengefaßt.

Schema IV :



Als plausible Erklärung wurde die Bildung des Radikaldianions 48 aus dem Allylanion 2 angenommen. Ein solcher Elektronenübergang stellt damit einen reduktiven Elektronentransfer dar ⁶⁴⁾. Als Elektronendonatoren sollten neben Metallen ⁶⁵⁾ auch die Radikalanionen von Aromaten ⁶⁶⁾ in Frage kommen.

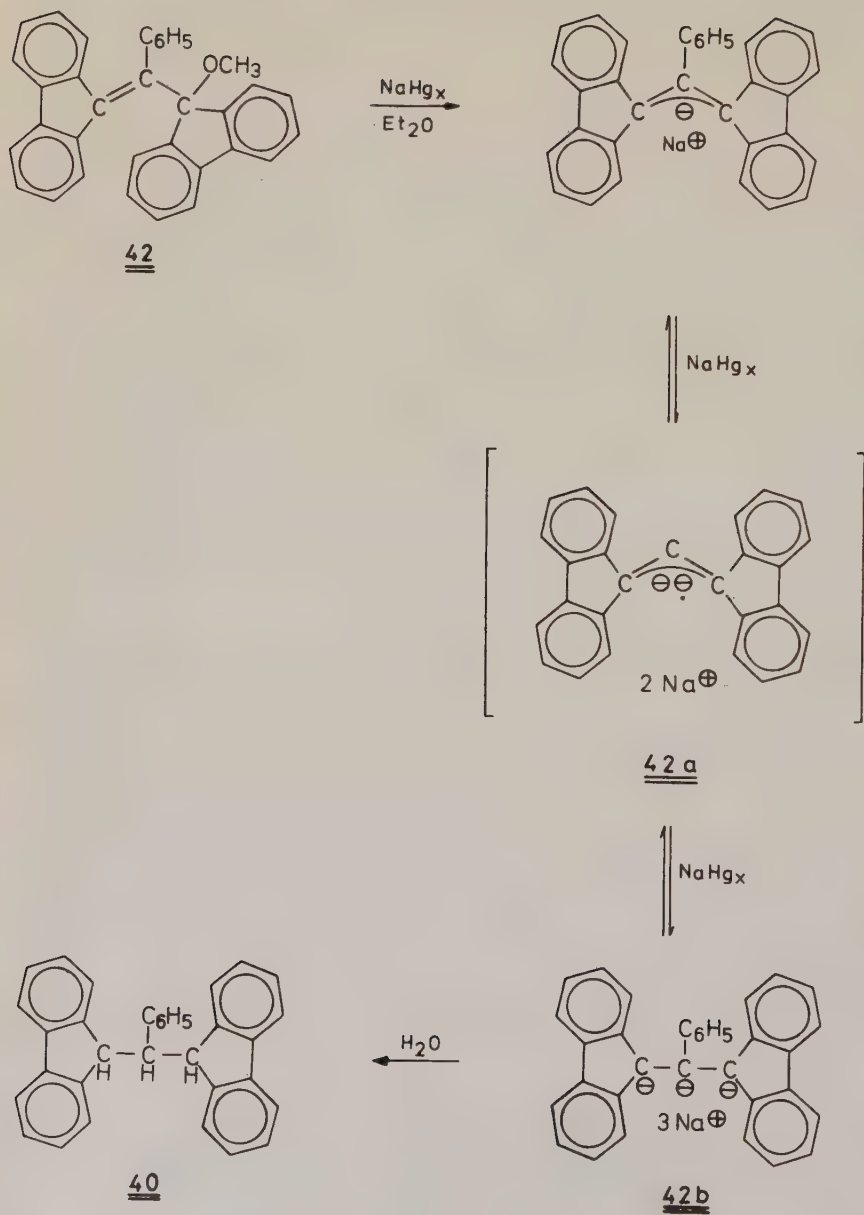
In der Literatur sind zwei Beispiele bekannt, wo bei der Reduktion von Allylanionen Radikaldianionen als Zwischenstufen auftreten. So fand KOELSCH ⁶⁷⁾ 1932, daß α,γ -Bis-diphenyl- β -phenylallylmethylether (42) mit 40-proz. Natriumamalgam in Diethylether über das Radikaldianion 42a zu dem Trianion 42b reagiert, das nach Hydrolyse das Propan 40 liefert. Es sei hier angemerkt, daß diese Arbeit erst 25 Jahre (!) nach der Einsendung unverändert publiziert werden konnte. Wenn man als ersten Schritt - in Analogie zu Resultaten von ZIEGLER ⁶⁸⁾ - eine Etherspaltung zum Allylanion annimmt, so muß das Alkan 40 durch Reduktion aus diesem hervorgegangen sein, siehe Schema V. Später wurde die entsprechende Trikaliumverbindung hergestellt (Lösungsmittel Tetrahydrofuran); dabei gelang auch der Nachweis der vollen Reversibilität des Elektronentransfers ⁶⁹⁾.

Während im Falle der Verbindung von KOELSCH das Radikaldianion 42a bzw. das Trianion 42b unter den Bedingungen der Herstellung eine gewisse Lebensdauer besitzt, trifft dies im 1,1,3,3-Tetraphenyl-allylanionssystem 43 nicht zu. Setzt man nämlich dieses Anion 43 mit Kalium in Tetrahydrofuran um - dieses Experiment geht auf DOWD ⁷⁰⁾ zurück - so erhält man nach der Deuterierung Propan [D_2] 44. Dieses Ergebnis wurde mit einer Protonenabstraktion des Radikaldianions 43a erklärt; die analoge Reaktion aus dem Trianion 43b ist mit dem Befund aber auch vereinbar, siehe Schema VI.

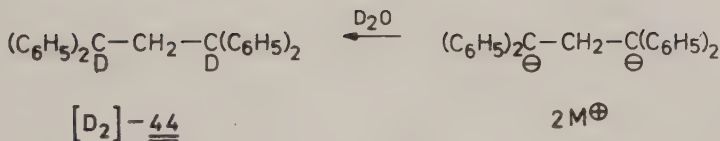
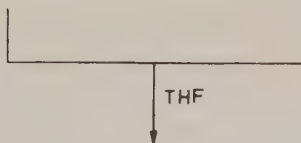
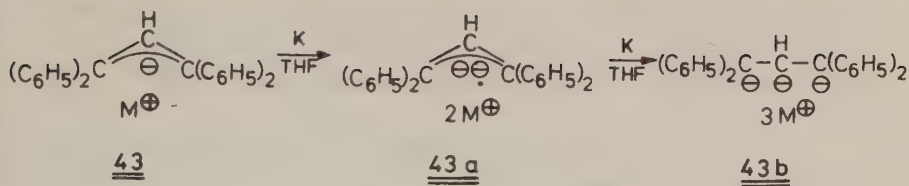
Als weitere Vertreter von Radikaldianionzwischenstufen seien hier nur das Cycloheptatrienyl- ⁷¹⁾ und das Fluorenid-Radikaldianion ⁷²⁾ erwähnt.

Damit ergab sich die Frage, ob eine Reduktion von 1,3-Diphenylallylanionen zu Dianionradikalen bzw. Trianionen möglich ist.

Schema V :



Schema VI :



Neben dem reduktiven Elektronentransfer ist aber auch eine oxidative Reaktionsweise denkbar.

Die von KORNBLUM ⁷³⁾ sowie BUNNETT ⁷⁴⁾ gefundenen Substitutionsreaktionen machen deutlich, daß viele Reaktionen, die bislang für nucleophile Substitutionen gehalten wurden, nach einem Elektronentransfer-Rekombinationsmechanismus verlaufen.

Die oxidative Kupplung des Acetessigesters ⁷⁵⁾ wie auch des Cyclopentadienids ⁷⁶⁾ mit Jod sind lang bekannte Beispiele.

SCHNEIDER gelang die Oxidation des 1,3-Diphenyl-allylanions (2) mit Nitrobenzol ⁷⁷⁾, aber auch mit Quecksilbersalzen ^{16a)}. Im letzteren Fall können neben "outer sphere" auch "inner sphere"-Elektronentransfer-Prozesse auftreten, also solche, bei denen beide Partner erst nach Komplexierung am Oxidationsmittel (z. B. dem komplexierten Metallatom) zusammentreten ⁶⁴⁾.

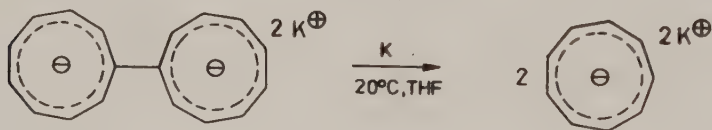
Wie substituierte 1,3-Diphenyl-allylanionen gegenüber Oxidationsmitteln reagieren, bzw. ob sie zu oxidativen Elektronentransfer-Reaktionen in der Lage sind, sollte ebenfalls überprüft werden.

B) Reduktionen von 1,3-Diphenyl-allylanionen

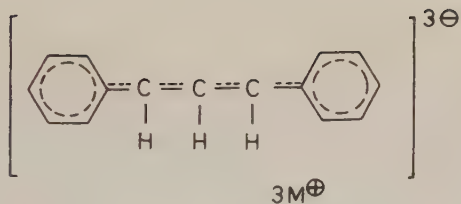
1. 1,3-Diphenyl-allylanion (2)

Rührt man eine Lösung des Allylanions 2 mit drei Äquivalenten Kalium oder Cäsium in Tetrahydrofuran bei 20°C etwa zwanzig Stunden, so verfärbt sich die rote Lösung nach braun bzw. braunschwarz. Zieht man mittels Spritze die Lösung vom überschüssigen Metall ab, so erhält man nach Protonierung drei Verbindungen: Propen 26, Propan 45 ⁷⁸⁾ und eine kristalline Verbindung mit Schmelzpunkt 125-7°C, die sich als Dimere 46 erwies. Analoge Deuterierung ergab [D₁] 26, [D₃] 45 und [D₄] 46. Das Dimere 46 konnte durch Kristallisation aus Methanol zu etwa 15% isoliert werden, während Alkan 45 bzw. Alken 26 zu 55 bzw. 30% erhalten wurden. Katalytische Hydrierung von Propen 26 mit Palladium/Aktivkohle in Ethanol lieferte unabhängig das Propan 45. Daß bei Dimeren 46 die Verknüpfung an C² erfolgt war, wurde wie folgt sichergestellt: die katalytische Hydrierung des von SCHNEIDER ⁷⁷⁾ hergestellten endständig verknüpften 1,5-Hexadiens ergab Dimere 47, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem von 46 nicht identisch war. Dimere 46 konnte schließlich quantitativ aus der Reaktion des Propens 26 mit Lithium in Tetrahydrofuran bei -60°C erzeugt werden. Diese Befunde faßt Schema VII zusammen.

Der Versuch, ein ^1H -NMR-Spektrum der vom Metall befreiten Reaktionslösung zu erhalten, scheiterte. Neben den sehr breiten Signalen des Lösungsmittels waren keinerlei Signale der gelösten Spezies zu registrieren. Dies bedeutet aber, daß eine paramagnetische Substanz in der Lösung vorliegen mußte. Damit verstärkt sich der Verdacht, daß Allylanion 2, Dianionradikal 48, Tetraanion 50 und Trianion 49 durch Gleichgewichte miteinander verknüpft sind. Einen Hinweis darauf liefert die Tatsache, daß keine dieser Umsetzungen - weder mit Kalium noch mit Cäsium - zum völligen Verbrauch des Allylanions führte. Dieses Gleichgewicht sollte durch Umsetzung des Tetraanions 50 mit Kalium überprüft werden; leider gelang aber die Deprotonierung des Dimeren 46 zum Tetraanion 50 nicht. In Einklang mit den obigen Befunden könnte die Beobachtung von HAFNER ^{79a)} sein, daß Dikalium-all-cis-bicyclononatetraenid mit Kalium in Tetrahydrofuran Spaltung der zentralen C-C-Bindung eingeht :



C-C-Spaltung wurde auch beim Dianion des 1,2-Di-(α -naphthyl)-ethans ^{79b)} und bei phenylsubstituierten Ethanen ^{79c)} gefunden. Schließlich sei daran erinnert, daß bei der Reduktion des Ethers 42 alle Elektronentransferschritte reversibel sind. Die im Falle des Radikaldianions 48 beobachtete Dimerisierung unterbleibt bei 42a wohl aus sterischen Gründen. Erstaunlich ist die Stabilität des Kalium- bzw. Cäsiumtrianions 49. Tetrahydrofuranlösungen zeigen nämlich selbst nach mehreren Tagen bei 20°C keine Veränderungen. Ursache dafür dürfte die gute Delokalisierbarkeit der negativen Ladungen sein.



49

$\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$

Voraussetzung hierfür ist aber ein weitgehend planares System. Diese Notwendigkeit erklärt das völlig andere Verhalten bei der Reduktion des Tetraphenylallylanions 43. Auf Grund der zwingenden Verdrillung und der damit geringeren Delokalisierung erfolgt dort auf der Stufe des Radikaldianions 43a oder des Trianions 43b unter den Bedingungen der Herstellung sofort Protonierung durch das Lösungsmittel.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

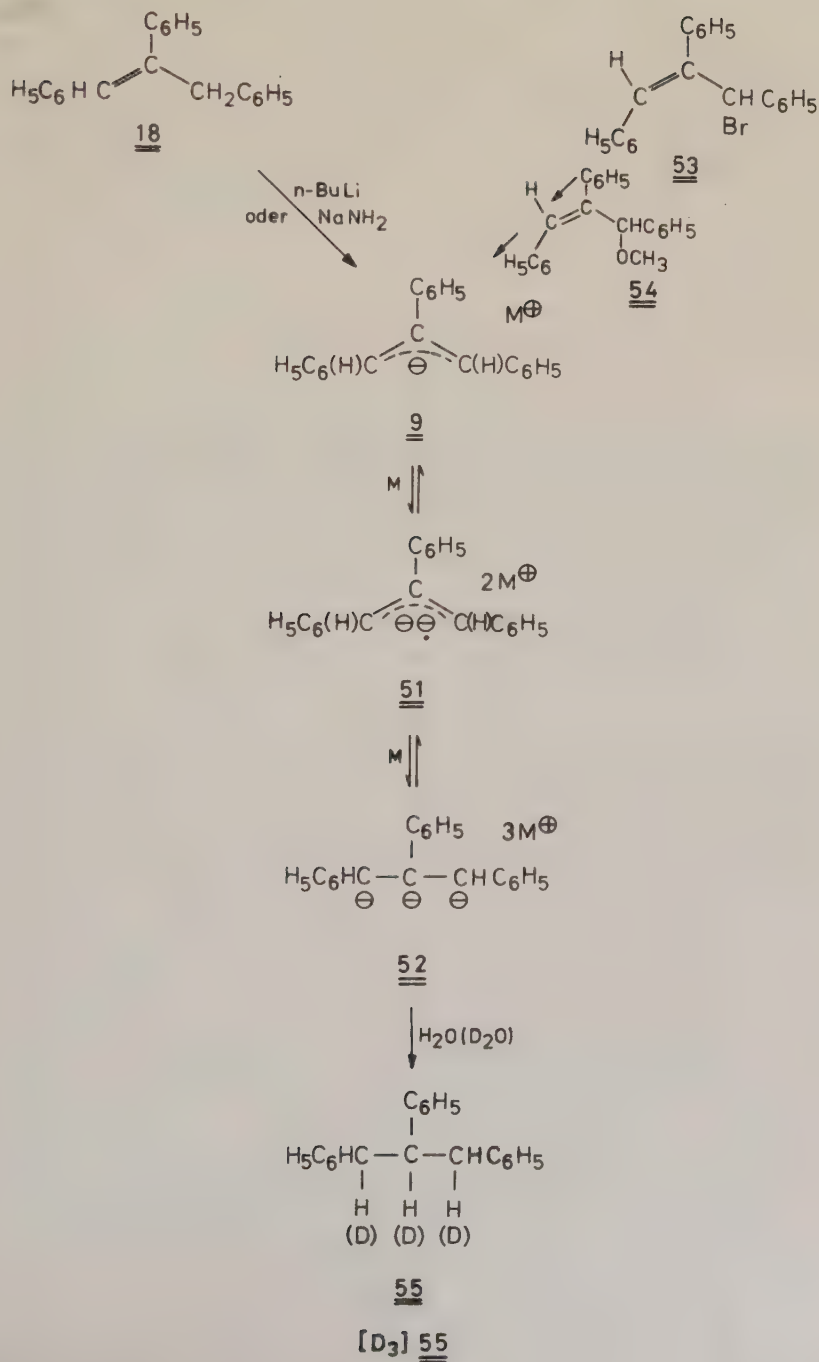
- a) Das 1,3-Diphenylallylanion (2) läßt sich zum Trianion 49 reduzieren.
- b) Das Vorliegen des Tetraanions 50 neben 49 beweist Einelektronen-Transferschritte bei der Reduktion.
- c) Alle Reduktionsstufen scheinen über Gleichgewichte miteinander verknüpft zu sein.

2. 1,2,3-Triphenyl-allylanion (9)

a) Herstellung des Trianions 52

Für größere Ansätze wurde die Deprotonierung von 1,2,3-Triphenylpropen (18) mit n-Butyllithium bei 20°C oder mit Natriumamid bei 40°C zum Allylanion 9 durchgeführt. Umsetzung dieser violetten Anionlösung mit drei Moläquivalenten Lithium, Kalium oder Cäsium in Tetrahydrofuran bewirkte eine Farbänderung nach braun - im Falle des Cäsiums fast nach schwarz -, die bei Luftzutritt wieder in die ursprüngliche violette Farbe zu überführen war. Dieselbe Lösung erhielt man, wenn man das Propen 18 zunächst mit N-Bromsuccinimid in Allylstellung bromierte (53), mit Methanol in den Ether 54 überführte und dann mit den oben genannten Metallen behandelte. In allen Fällen lieferte die Hydrolyse der Reaktionslösung 1,2,3-Triphenylpropan (55) in 95-proz. Ausbeute. Damit ist auch hier ein Trianion 52 entstanden. Dies wurde durch die Deuterierung mit D₂O bestätigt; die Behandlung der Reaktionslösung lieferte nämlich [D₃]55, siehe Schema VIII. Mit Natrium gelingt die Reduktion - im Gegensatz zu Lithium, Kalium und Cäsium - nicht quantitativ. Man isoliert nämlich immer noch Propen 18 in etwa 30-50% Ausbeute, was auch die violette Farbe der Reaktionslösung (Allylanion 9) bewies. Dies kann nur am Normalpotential des Natriums in Tetrahydrofuran liegen; in der Literatur sind darüber aber keine Angaben zu finden. Auf Grund des vorigen Sachverhaltes wurde die Reduktion des Allylanions 9 auch in Diethylether durchgeführt. Hier erwies sich ganz analog zum Verhalten in Tetrahydrofuran die Trianionbildung mit Lithium bzw. mit Kalium als quantitativ, während bei Natrium wieder nur teilweise Reduktion eintrat. Der Ether 54 wurde auch in Dimethoxyethan (DME) und in Diethylether mit Alkalimetall reduziert. In Dimethoxyethan reagierte 54 mit Lithium bzw. mit Kalium unter vollständiger Reduktion zum Trianion 52, mit Natrium dagegen tritt gar keine Reduktion ein.

Schema VIII :

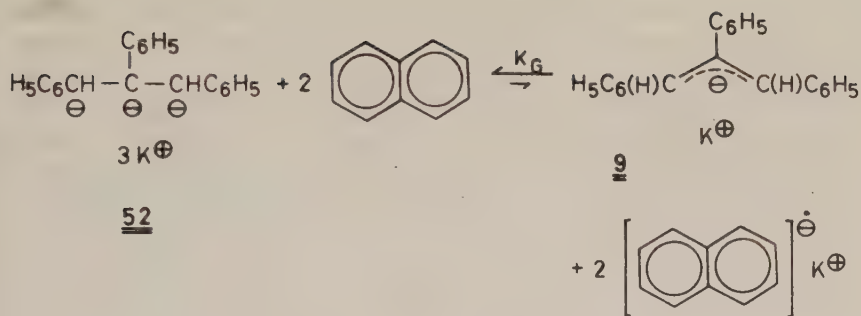


In Diethylether gelang nur mit Lithium quantitative Reduktion, mit Natrium stellte sich wieder ein Gleichgewicht zwischen Allylanion und Trianion ein. Kalium schließlich war nicht in der Lage, aus dem Ether 54 das Allylanion 9 zu bilden. Gerade dieses Beispiel zeigt, daß Umsetzungen mit Metallen zur Zeit noch nicht befriedigend erklärt werden können. Dazu gehört auch, daß bei der Reduktion in Dimethoxyethan, das ein besser solvatisierendes Lösungsmittel als Tetrahydrofuran ist, die Reduktion des Ethers 54 mit Natrium vollständig unterbleibt.

Fazit: Natrium ist in etherischer Lösung das schlechteste Reduktionsmittel innerhalb der Alkalimetall-Reihe.

Ähnliche Abhängigkeiten findet man auch bei der Reduktion in homogener Phase mit dem Radikalanion des Naphthalins in Tetrahydrofuran. Für die quantitative Überführung des Allylanions 9 in das Trianion 52 sind zwei Äquivalente ausreichend. Dies ist in der Tat bei Verwendung von Kaliumnaphthalid der Fall. Mit Natrium- bzw. Lithiumnaphthalid ist dagegen die Reduktion nicht vollständig. Die Protonierung liefert nämlich das Propen 18 in 50 bzw. 30-proz. Ausbeute neben 50 bzw. 70% Propan 55. Damit muß ein Gleichgewicht zwischen Allylanion 9 und dem Trianion 52 vorliegen.

Diese Reversibilität wird durch die Elektronentransferreaktion des Trianions 52 auf Naphthalin bewiesen. Umsetzung des Trianions 52 (Gegenion Lithium) mit einem Moläquivalent Naphthalin ergibt nämlich nach der Protonierung etwa 60-50% Alkan 55 und 40-50% Alken 18. Gleichzeitig kann Dihydronaphthalin, das Hydrolyseprodukt des Radikalanions des Naphthalins ⁸⁰⁾ im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Bei der analogen Umsetzung des Trianions 52 mit Kalium als Gegenion unterbleibt der Elektronentransfer auf Naphthalin. Damit ist die Gleichgewichtskonstante K_G zwischen Allylanion 9 und Trianion 52 für Kalium als Gegenion < 0.1 .



Da die entsprechende Trinatriumverbindung 52 - wie bereits erwähnt - nicht quantitativ herzustellen ist, war die Überprüfung des Elektronentransfers auf Naphthalin nicht möglich. Sie ergibt sich jedoch indirekt aus dem oben berichteten Gleichgewicht.

Vor allem polarographische Untersuchungen sollten quantitative Aussagen liefern. Hierzu fehlte aber ein geeignetes Gerät.

Wie im Falle des Trianions 49 konnte auch bei 52 kein aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden; die Anwesenheit von paramagnetischen Substanzen verhinderte dies auch hier. Auf Grund der quantitativen Überführbarkeit des Allylanions 9 in das Trianion - ein dimeres Tetraanion wird wohl aus sterischen Gründen nicht gebildet - schien dieses System für weitere Untersuchungen geeignet.

b) Reaktionen mit Elektrophilen ohne Elektronentransfer

Versetzt man die vom überschüssigen Metall befreite Trianionlösung mit Wasser, entstand 1,2,3-Triphenylpropan (55)⁷⁸⁾ in 95-proz. Ausbeute. Die unabhängige Synthese gelang durch katalytische Hydrierung von Propen 18. Die Behandlung von 52 mit D_2O lieferte $[\text{D}_3]$ 55 in 96% Ausbeute mit mindestens 93% $[\text{D}_3]$ -Einbau laut Massenspektrum.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 55 ist neben dem Aromatensignal um $\delta = 6.95$ nur noch ein leicht aufgespaltenes Signal bei $\delta = 2.90$ der Benzylwasserstoffe zu finden, Abb. 31a. Das Intensitätsverhältnis von 15:5 änderte sich bei $[\text{D}_3]$ 55 auf 15:2, Abb. 31b. Zudem bewies das ^1H -rauschenkoppelte ^{13}C -Spektrum von $[\text{D}_3]$ 55, daß Triplettaufspaltung in Folge der ^{13}C -D-Kopplung nur an benzyllischen C-Atomen auftritt. In die Phenylringe ist also kein Deuterium eingebaut worden.

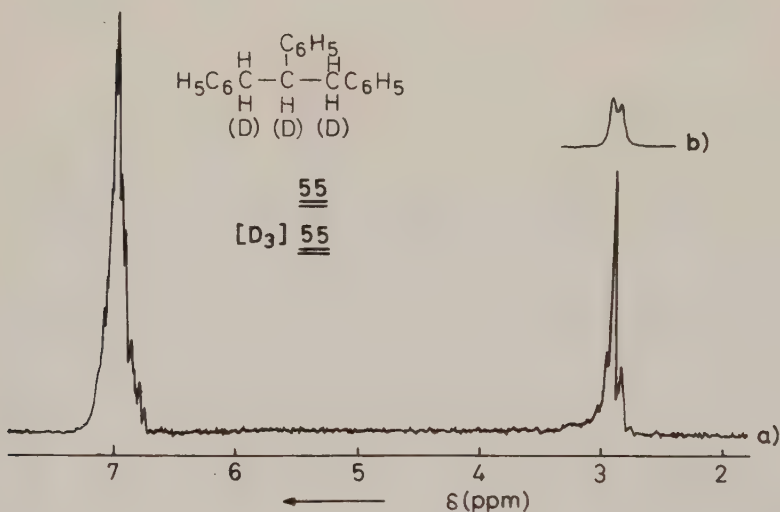
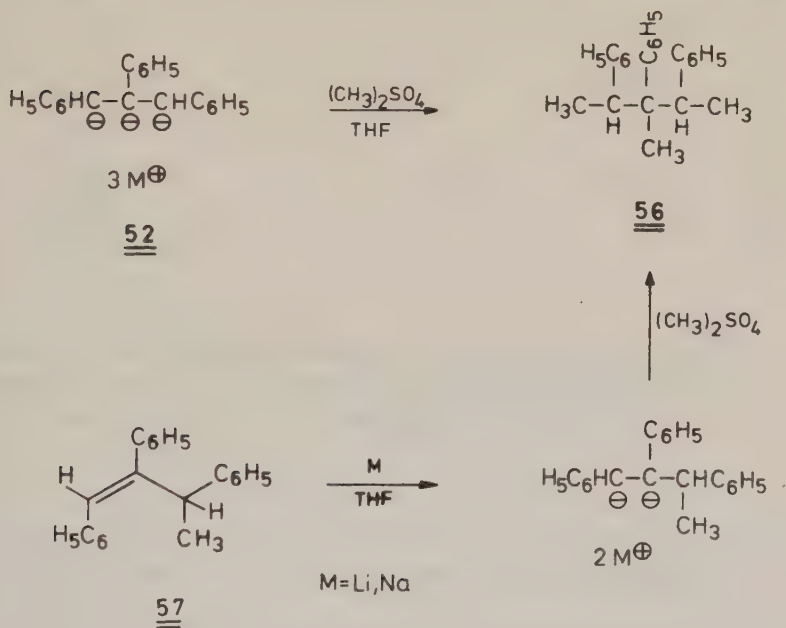


Abb. 31 : ^1H -NMR-Spektrum des 1,2,3-Triphenylpropan (55) in Tetrachlorkohlenstoff mit TMS als internem Standard a) trideuterierte Verbindung $[\text{D}_3]$ 55 b)

Die Umsetzung von Trianion 52 mit Dimethylsulfat lieferte einen weiteren Beweis für dieses Anion. Setzte man nämlich die vom Metall befreite Lösung 52 mit Dimethylsulfat um, so war nach dem Aufarbeiten ein gelbes Öl in 90-proz. Ausbeute zu erhalten, das nach Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxid trimethyliertes Propan 56 in etwa 60-70% Ausbeute ergab.

Die Umsetzung des methylierten Propens 57 mit Metall zum Dianion und anschließende Methylierung mit Dimethylsulfat lieferte ebenfalls 56 und damit einen unabhängigen Strukturbeweis für 56.



Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben dem Multiplett der Aromatenwasserstoffe bei $\delta = 6.30 - 7.30$ drei Quartetts zwischen $\delta = 2.90 - 4.00$ der Diastereomeren von 56. Entsprechend sind zwischen $\delta = 1.20 - 1.70$ drei Dupletts der Methylgruppen zu finden ($J = 7.0, 7.5$ und 7.8 Hz). Das Signal bei $\delta = 1.1$ ist wohl der Methylgruppe am mittleren C-Atom zuzuordnen, Abb. 32.

Damit liefern Protonierung, Deuterierung und Methylierung mit Dimethylsulfat einen Strukturbeweis für das Trianion 52.

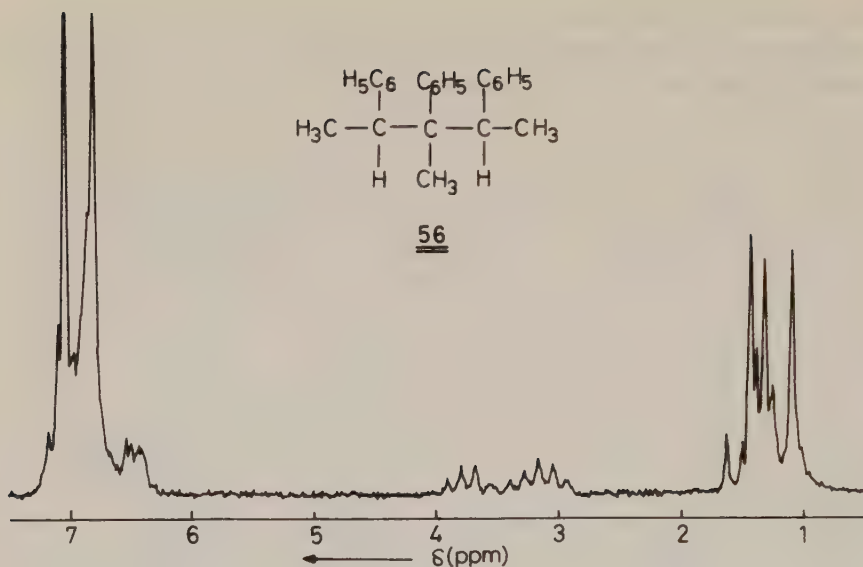
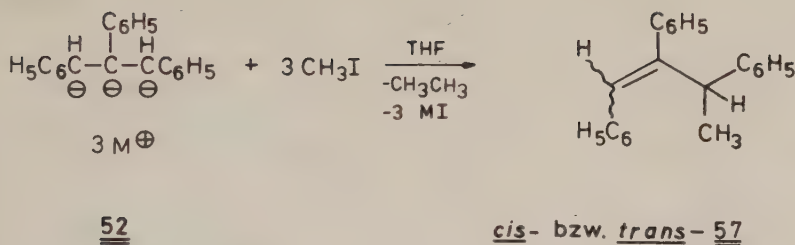


Abb. 32 : ^1H -NMR-Spektrum des trimethylierten Propan 56 in Tetrachlorkohlenstoff mit TMS als internem Standard

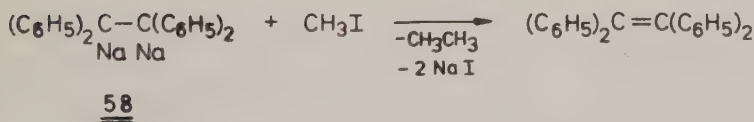
c) Reaktionen mit Elektrophilen, bei denen Elektronentransfer auftritt

Das trimethylierte Propan 56 konnte bei der Umsetzung des Trianions 52 mit Methyljodid (an Stelle von Dimethylsulfat) nur zu höchstens 10% erhalten werden. Hier isolierte man nämlich ganz überwiegend das methylierte Olefin 57, das auch unabhängig aus dem Allylanion 9 erhalten werden konnte.

Damit ist hier statt der nucleophilen Substitution überwiegend Elektronentransfer durch 52 in die Kohlenstoff-Jod-Bindung eingetreten, wobei 52 zum Allylanion oxidiert wurde. Die Folgereaktion mit weiterem Methyljodid lieferte dann Propen 57.



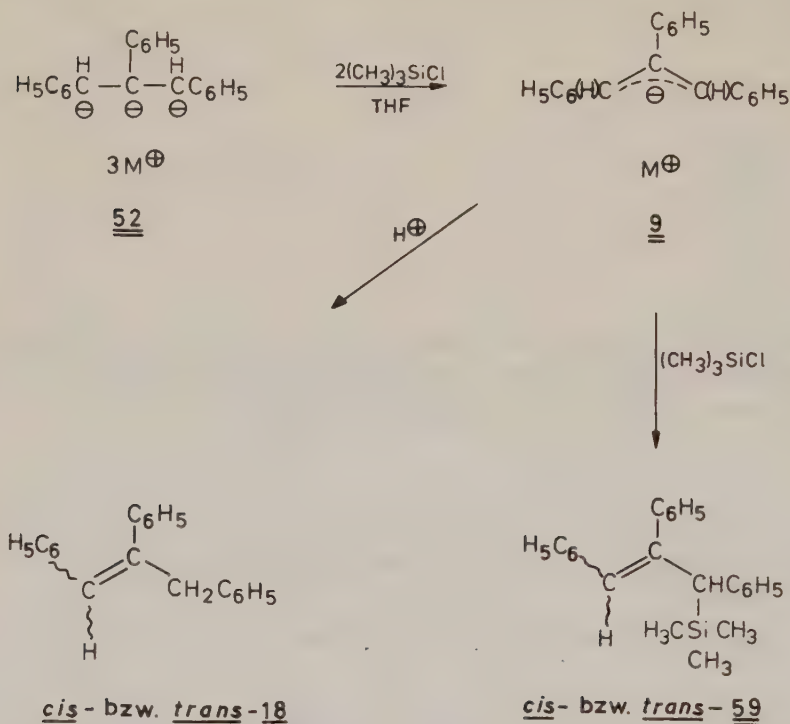
Dieses Ergebnis gleicht damit dem von SCHLENK ⁸¹⁾, der bei der Umsetzung von Dinatriumtetraphenylethylen 58 mit Methyljodid nur Tetraphenylethylen und Ethan isolieren konnte.



Auf zahlreiche verwandte Untersuchungen, Elektronentransfer auf Alkylhalogenide betreffend, kann hier nicht eingegangen, sondern lediglich verwiesen werden ^{82,83)}.

Auch bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan (Me_3SiCl) ist wiederum der Elektronentransfer die begünstigte Reaktion. Dies kann auf folgende Weise gezeigt werden: Führt man die Umsetzung von Trianion 52 mit dem Silan bei 20°C durch, so erhält man sofort die violette Farbe des Allylanions 9 und nach Protonierung isoliert man in 85-proz. Ausbeute das Propen 18.

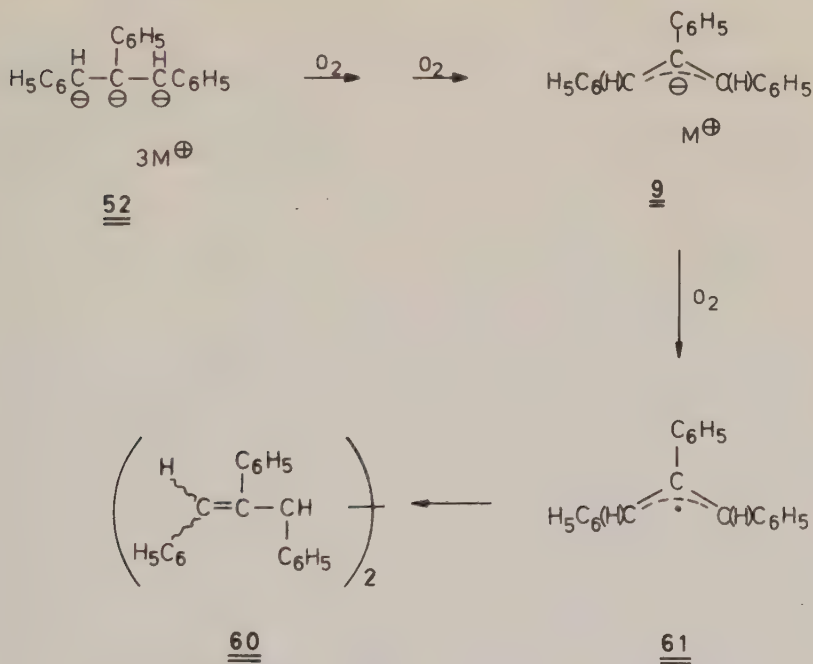
Damit ist also zunächst Oxidation zum Allylanion 9 eingetreten. Erst die Umsetzung bei 20°C mit Überschuß Trimethylchlorsilan ergab das silylierte Olefin 59, das bereits MULVANEY ¹⁸⁾ erhalten hatte.



Leider gelang die Identifizierung der in etwa 10% auftretenden Nebenprodukte nicht. Das zähe Öl konnte weder durch Destillation noch durch Säulen- bzw. Dickschichtchromatographie einer Analyse zugeführt werden. Im Massenspektrum auftretende Peaks bei $m/e > 800$ deuten aber darauf hin, daß bei der Oxidation des Trianions 52 auch Folgereaktionen zu höhermolekularen Produkten auftraten.

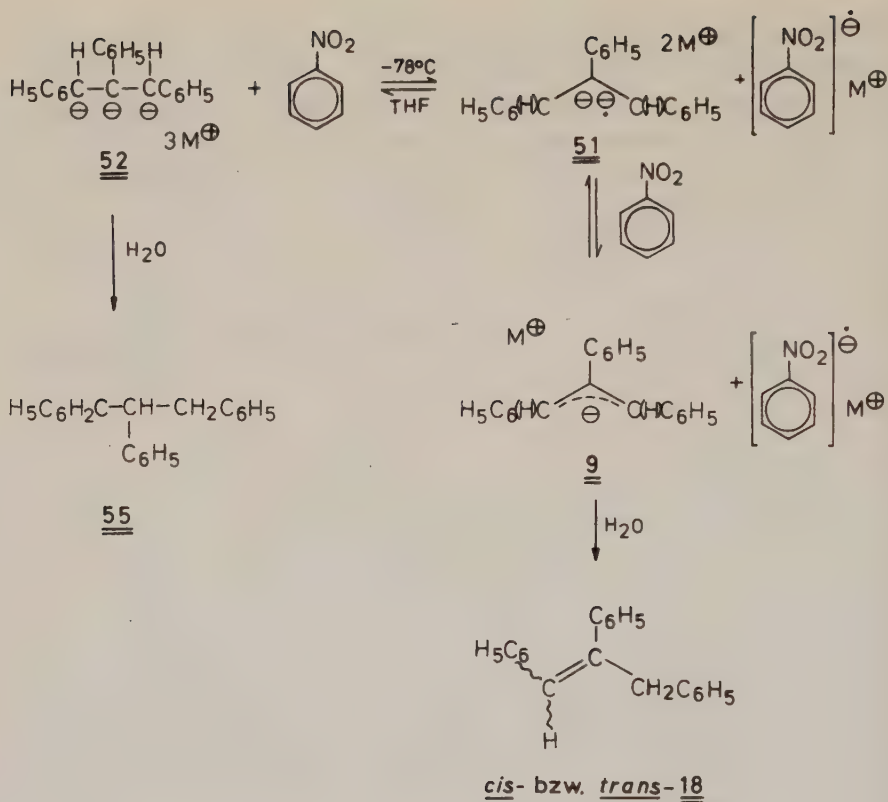
Damit ergab sich die Frage, ob typische Oxidationsmittel wie Sauerstoff, Nitrobenzol oder Jod den in den beiden letzten Fällen beobachteten Elektronentransfer ebenfalls bewerkstelligten.

Spritzte man eine Lösung von 52 in einen Kolben mit trockenem Sauerstoff (Überschuß), so erscheint zunächst die violette Farbe des Allylanions 9, ehe eine braune Lösung resultiert. Die Protonierung der braunen Lösung liefert nach dem Aufarbeiten in 95-proz. Ausbeute die dimeren Propene 60, ein Folgeprodukt des Triphenylallylradikals 61.



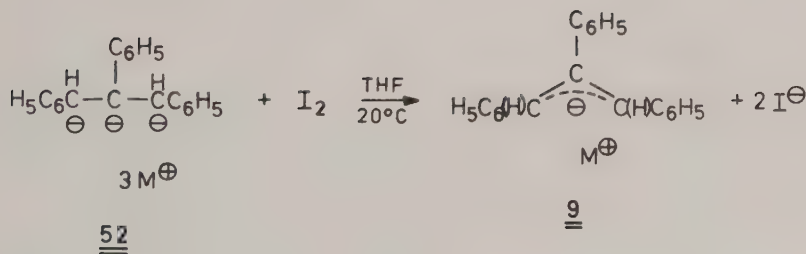
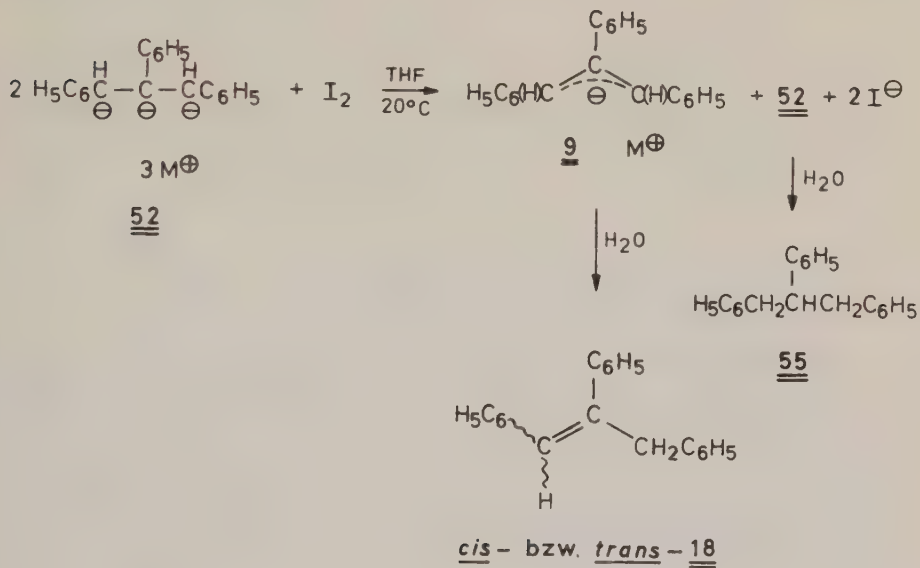
Damit ist das Trianion 52 zum Allylradikal 61, also über drei Oxidationsstufen oxidiert worden.

Oxidation der Trianionlösung 52 mit einem Moläquivalent Nitrobenzol bei -78°C lieferte wieder eine violette Lösung, die nach Protonierung neben Spuren des Dimeren 60 im wesentlichen Propen 18 und Propan 55 in gleichen Mengen ergab. Damit ist die bekannte Einelektronenoxidation des Nitrobenzols zu seinem Radikalanion ⁸⁴⁾ eingetreten.



Die analoge Umsetzung mit Nitrobenzol bei $+20^\circ\text{C}$ lieferte nach dem Aufarbeiten kein Alkan 55 mehr, Nitrobenzol muß also unter diesen Bedingungen zwei Elektronen aufgenommen haben. Die etwa 40-proz. Bildung des Dimeren 60 deutet sogar darauf hin, daß zumindest teilweise weitere Oxidation stattgefunden hat. Eine Erklärung könnte die Protonierung des Nitrobenzoldianions durch das Lösungsmittel Tetrahydrofuran sein. Nach Protonierung könnte dann weiterer Elektronentransfer stattfinden.

Die Oxidation mit Jod gelingt ebenfalls. Umsetzung des Trianions 52 mit einem halben Moläquivalent Jod in Tetrahydrofuran bei 20°C lieferte nach Protonierung ein Gemisch von Alkan 55 und Alken 18 im Verhältnis 44:56, mit einem Äquivalent Jod entstand in 90% Ausbeute das Propen 18.



Selbstverständlich konnte mit einem Überschuß Jod die Weiteroxidation zum Triphenylallylradikal 61 erreicht werden.

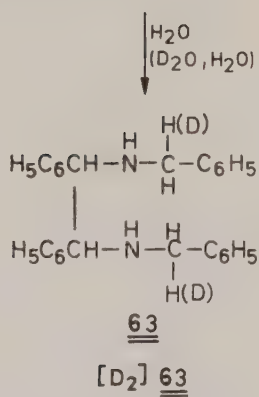
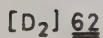
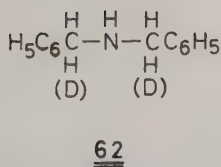
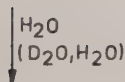
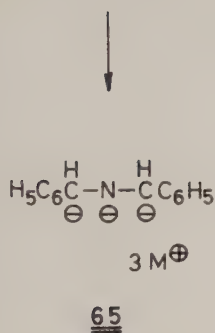
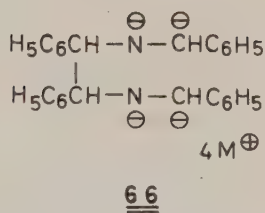
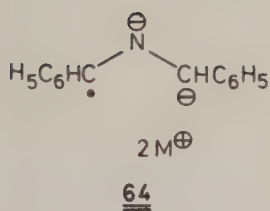
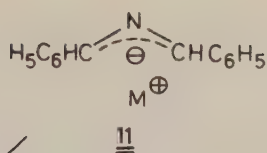
Damit läßt sich zusammenfassen:

Das Redoxsystem Allylanion 9, Radikaldianion 51 und Trianion 52 ist reversibel. Bei der Protonierung, Deuterierung und Methylierung mit Dimethylsulfat konnten Derivate des Trianions 52 erhalten werden. Bei der Umsetzung mit Methyljodid oder Trimethylchlorsilan sowie mit Oxidationsmitteln tritt Elektronentransfer bis zur Allylanion- oder zur Allylradikalstufe ein. Die Stabilität des Trianions 52 beruht - ähnlich wie bei Trianion 49 - wiederum auf der guten Delokalisierbarkeit der negativen Ladungen.

3. 1,3-Diphenyl-2-aza-allylanion (11)

Da auf Grund von Aciditätskonstanten zu erwarten war, daß das Allylanion 11 ganz entsprechend wie 9 mit Alkalimetall zu reduzieren ist, wurde dessen Verhalten gegenüber Lithium bzw. Kalium untersucht.

Setzte man Anion 11 bei 20°C in Tetrahydrofuran mit diesen Metallen um, so machte nach einigen Stunden die rote Farbe des Anions 11 wieder einer braunen Farbe Platz. Protonierung bzw. Deuterierung dieser Lösung nach etwa 20 Stunden lieferte ein Gemisch aus etwa 90% Dibenzylamin 62 und 10% eines C-C-verbrückten Dimeren 63, das schon auf anderem Wege erhalten wurde ⁸⁵); im Falle der Deuterierung isolierte man $[D_2] \underline{62}$ (statt $[D_3] \underline{62}$) und $[D_2] \underline{63}$ (an Stelle von $[D_4] \underline{63}$), da nach dem wäßrigen Aufarbeiten das Deuterium am Stickstoff gegen Wasserstoff ausgetauscht wurde. Damit gleicht die Situation derjenigen des Trianions 49 . Lediglich die Verknüpfung beider Dimeren ist unterschiedlich. Dies ist aber leicht zu verstehen, da im primär gebildeten Dianionradikal 64 die negative Ladung am Stickstoffatom sitzt, so daß das Kohlenstoffatom zum Radikalzentrum wird und endständige Verknüpfung zu Dimeren 66 erfolgt.

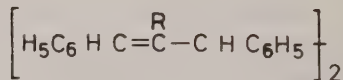
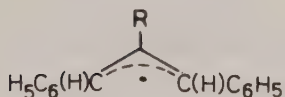
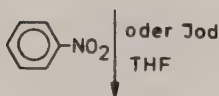
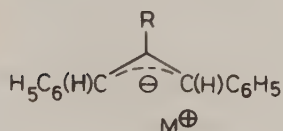


c) Oxidationen von 1,3-Diphenyl-allylanionen

Da in den untersuchten Fällen die substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen meist als Gleichgewichte verschiedener Stereoisomere vorlagen, war eine Aussage über die Konfiguration und Rotationsbarriere der bei der Oxidation entstehenden Allylradikale - wie sie SCHNEIDER ⁷⁷⁾ treffen konnte - schwierig.

Es wurde deshalb lediglich untersucht, ob eine Oxidation überhaupt möglich ist. Auf die Trennung und Charakterisierung der einzelnen Diastereomeren wurde dagegen verzichtet.

1,2,3-Triphenyl- (9), 1,3-Diphenyl-2-isopropyl- (8) und 1,3-Diphenyl-2-aza-allylanion (11) ließen sich in Ausbeuten um 90% mit Nitrobenzol bzw. Jod in Tetrahydrofuran zu den Allylradikalen 61, 67 und 69 oxidieren. In einer Folgereaktion dimerisierten diese zu den substituierten Hexadienderivaten 60, 68 und 70.



61

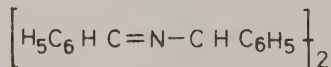
R = C₆H₅

60

67

R = i-C₃H₇

68

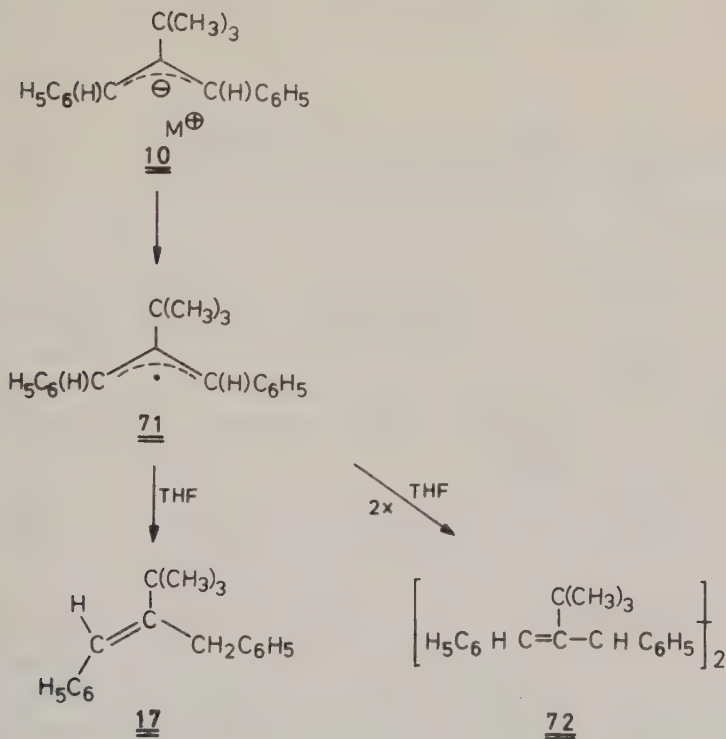


69

70

Die Dimeren 60, 68 und 70 sind durch ihre geringe Löslichkeit in Alkoholen leicht von den jeweiligen Propenen 18, 16 und 35 zu unterscheiden.

Im Falle des 2-t-Butyl-allylanions 10 erhält man je nach Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel (Jod oder Nitrobenzol) die Dimeren 72 und das monomere Propen 17 in wechselnden Ausbeuten. Der Anteil des Dimeren 72 beträgt zwischen 20 und 50 Prozent.



Ursache für die Bildung von 17 ist die erhöhte Reaktivität des Allylradikals 71, die sich in der Protonenabstraktion aus dem Lösungsmittel zeigt.

In Einklang damit konnte für das 1,1,3,3-Tetraphenylallylradikal auf Grund der Hyperfeinaufspaltung im ESR-Spektrum gezeigt werden, daß die Allylbindung jeweils um 28° verdreht ist ⁸⁶⁾. Parallel mit der damit beeinträchtigten Allylresonanz ⁸⁷⁾ erhöht sich im Falle von 71 die Reaktivität.

Damit kann man wie folgt zusammenfassen:

Substituierte 1,3-Diphenylallylradikale erleiden bei der Herstellung Dimerisierung. Lediglich bei 71, dessen Delokalisierung - ähnlich wie im Allylanion 10 - erheblich gestört ist, liegt ein reaktives, weil sterisch noch nicht genügend abgeschirmtes Allylradikal vor.

IV. Elektronentransfer-Reaktionen bei Olefinen

A) Einleitung

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen in Kapitel I. bzw. III. zeigte es sich, daß bei der Reduktion der Olefine mit Alkalimetallen Dimerisierung ⁸⁸⁾, Dianionbildung ⁸⁹⁾, Umlagerung und Protonenabstraktion eintreten kann. Seit den grundlegenden Arbeiten von SCHLENK ⁸¹⁾ war bekannt, daß phenylsubstituierte bzw. konjugierte Doppelbindungen mit Metall in heterogener Reaktion reduziert werden können.

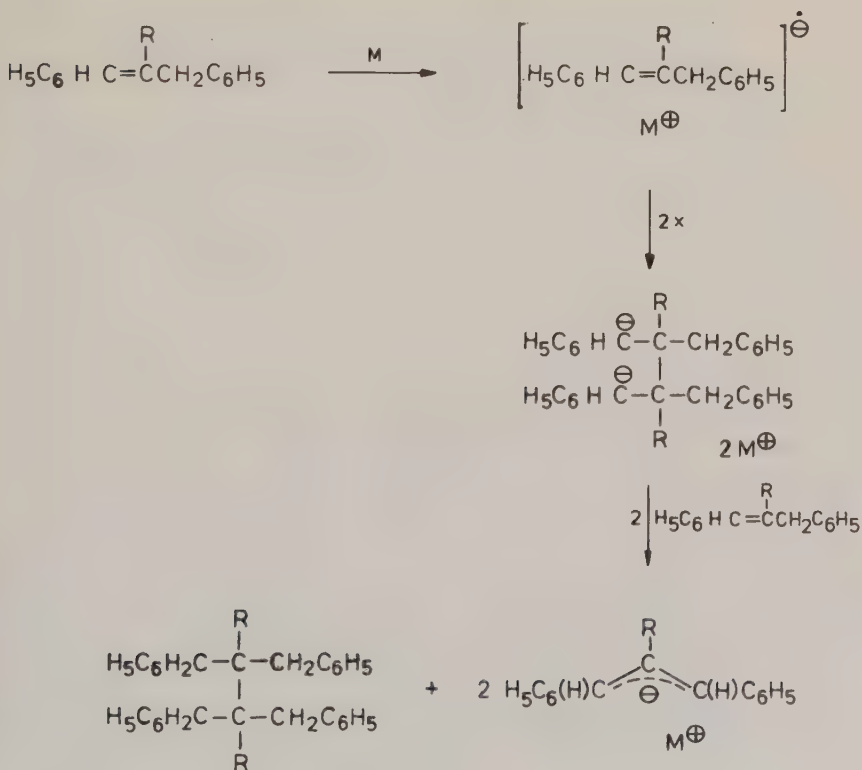
Allgemein wurden jedoch viele derartige Untersuchungen in Anwesenheit von protischen Lösungsmitteln durchgeführt, z.B. bei der BIRCH-Reduktion.

In diesem Zusammenhang war aber die Reduktion im aprotischen Lösungsmittel wie z.B. Tetrahydrofuran oder Diethylether von Interesse. Es zeigte sich nämlich, daß der Reaktionsverlauf stark von den Substituenten an der Doppelbindung, vom Metall, vom Lösungsmittel und in einigen Fällen auch von der Temperatur, mithin letztlich also vom Ionenpaarcharakter, abhängig ist. Die folgenden Umsetzungen belegen dies.

B) Reduktion der 2-substituierten 1,3-Diphenylpropene

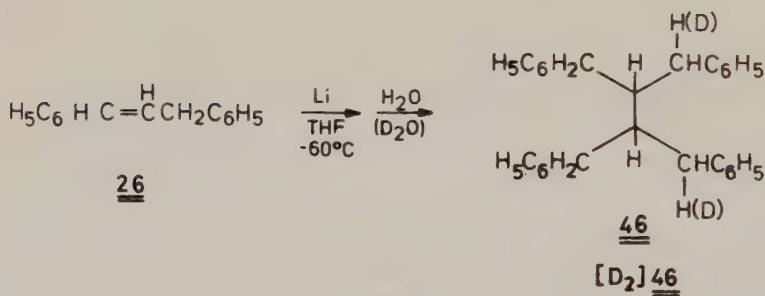
Eine durch YOUNG ^{91,92)} bekannt gewordene Herstellung von 2-substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen beruhte auf der Deprotonierung von noch vorhandenem Propen durch das Dianion, welches aus der Dimerisierung des primär entstandenen Radikalanions gebildet wurde, siehe Schema IX .

Schema IX :

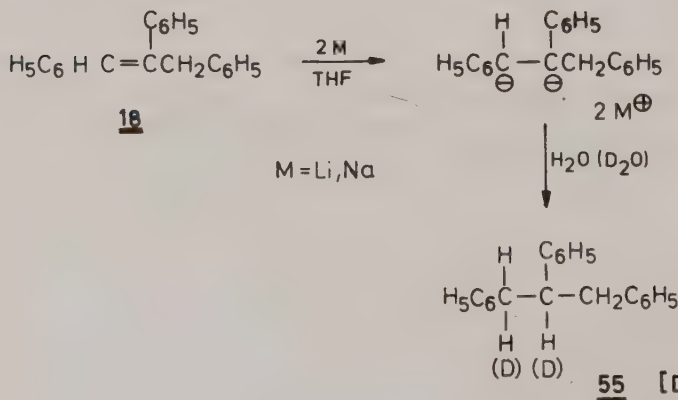


Eine genaue Untersuchung zeigte nun folgendes:

1. Dieses Schema IX hat Gültigkeit für die Propene $R = H$ (26), CH_3 (24), C_2H_5 (25) und $i-C_3H_7$ (16), nicht aber für $t-C_4H_9$ (17).
2. Die Deprotonierung noch vorhandenen Propens durch das Dianion kann mit Lithium als Gegenion in einigen Fällen bei tiefer Temperatur verhindert werden. So ergab 1,3-Diphenylpropen (26) mit Lithium quantitativ bei $-60^\circ C$ das dimere Dianion, welches nach Protonierung bzw. Deuterierung 46 bzw. $[D_2]$ 46 lieferte.

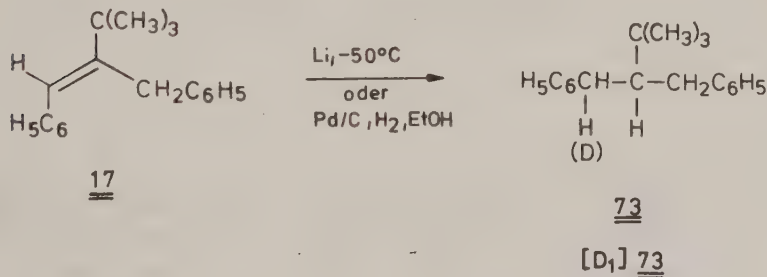


3. Für sperrige Reste wie C_6H_5 (18) oder $t-C_4H_9$ (17) unterbleibt die Dimerisierung, wohl aus sterischen Gründen (bzw. auch mesomerer Stabilisierung im Falle von 18). So lieferte Propen 18 das stabile Dianion, welches nach Protonierung bzw. Deuterierung das bereits bekannte Alkan 55 bzw. $[D_2]$ 55 ergab.



Bei der Verwendung von Kalium lieferte die Deuterierung auch etwa 40 Prozent $[D_3]$ 55 . Für dessen Bildung gibt es zwei Möglichkeiten: entweder Reaktion des Dianions mit Kalium oder Deprotonierung von Propen 18 durch das Radikalanion bzw. das Dianion, gefolgt von der bereits diskutierten Weiterreaktion des Allylanions 9 zum Trianion 52 . Letztere Möglichkeit scheidet deshalb aus, weil hier im Massenspektrum ein Peak, der $[D_1]$ 55 verrät, zu finden sein müßte. Dies ist aber nicht der Fall.

Bei der Reduktion von Propen 17 mit Lithium bei -50°C entsteht quantitativ das Alkan 73, die Folgereaktion mit Propen 17 (siehe Schema IX) kann also auch hier verhindert werden. Alkan 73 wurde auch unabhängig durch katalytische Hydrierung erhalten.



Die Deuterierung der Reaktionslösung lieferte $[D_1]$ 73 . Damit muß aber auf einer der beiden anionischen Zwischenstufen Deprotonierung des Lösungsmittels erfolgt sein, siehe Schema X . Die spezielle Situation im Falle der Reduktion mit Lithium zeigt Tabelle 6, wo systematisch die Ergebnisse der Reduktion des Propens 17 in Abhängigkeit vom Alkalimetall sowie der Temperatur angegeben sind. Die Zahlen in der Klammer geben dabei jeweils den D-Einbau im Falle der Aufarbeitung mit D_2O an. Auch hier erwies sich Natrium innerhalb der Alkalimetalle als schlechtestes Reduktionsmittel.

Schema X :

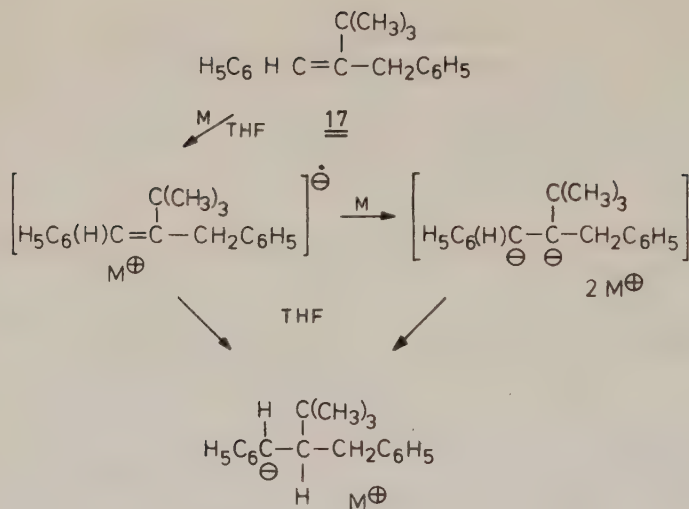


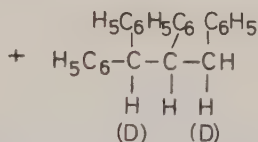
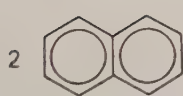
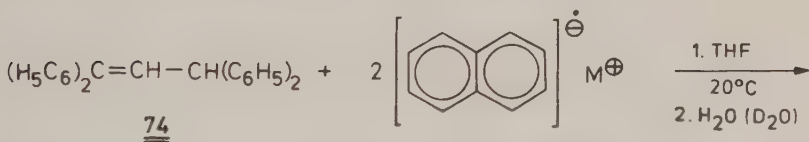
Tabelle 6 : Ausbeuten (in Prozent) an Propen 17 bzw. Propan 73
bei der Reduktion von Propen 17 in Abhängigkeit vom
Alkalimetall sowie der Temperatur (Lösungsmittel
Tetrahydrofuran)

Temp. (°C)	Metall	Std.	Propan <u>17</u>	(D)	Propan <u>73</u>	(D)
-50	Li	6-72	-	0	100	1
-50	Na	15-24	100	0	-	-
-50	K	6-48	50	1	50	0
+20	Li	4-24	50	1	50	0
+20	Na	24	100	0	-	-
+20	K	20	50	1	50	0

C) Reduktion von 1,1,3,3-Tetraphenylpropen (74)

1. Umsetzungen in homogener Phase

Umsetzung von Propen 74 ⁹²⁾ mit zwei Moläquivalenten Kaliumnaphthalidlösung in Tetrahydrofuran bei 20°C lieferte nach Protonierung 1,1,2,3-Tetraphenylpropan (77) ⁹³⁾ in 95-proz. Ausbeute. Die Deuterierung der braunroten Lösung ergab [D₂] 77. Mit Lithium- bzw. Natriumnaphthalid war die Reduktion nicht vollständig, da sowohl Propen 74 als auch Propan 77 sowie Dihydronaphthalin gebildet wurden.



M = Li: 70-80%

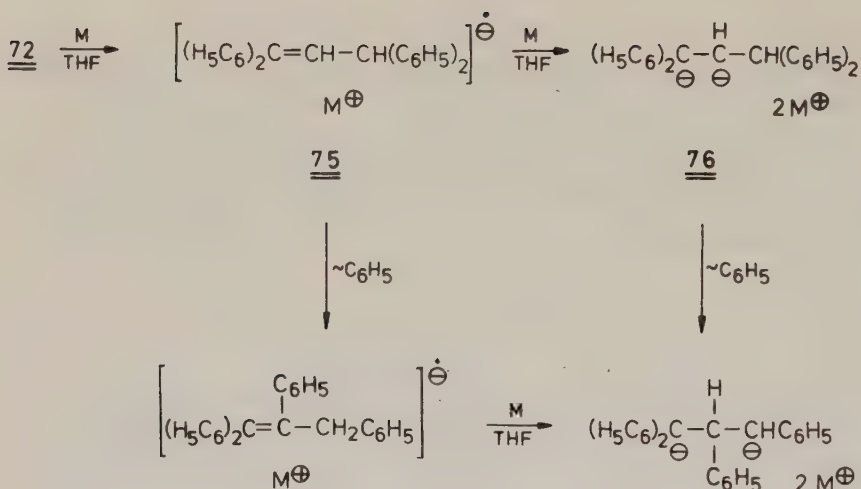
Na: 70-80%

K: 95%



Propan 77 muß aber - unter der Voraussetzung des Einelektronentransfers - auf der Stufe des Radikalanions 75 oder des Dianions 76 eine sigmatrope 1,2-Phenylwanderung ⁹⁴⁾ erlitten haben, siehe Schema XI.

Schema XI :

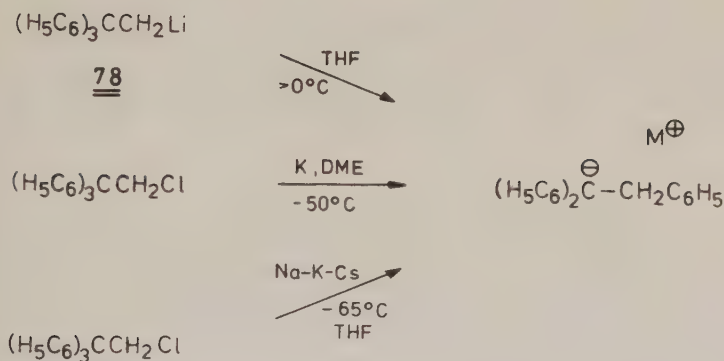


Es sei hier nur auf ein analoges Resultat in der Indenylreihe verwiesen, wo auch Phenylwanderung auf der Radikalanion- oder der Dianionstufe eingetreten ist ⁹⁵⁾.

Verwandte Untersuchungen am 2,2,2-Triphenylethylanion (78) ^{96, 97)} machen allerdings eine anionische Wanderung wahrscheinlich, siehe Schema XII .

In diesem Literaturbeispiel zeigte die Lithiumspezies die geringste Neigung zur Phenylwanderung. Selektivitätsversuche ⁹⁸⁾ sowie Abfangversuche der nach GROVENSTEIN JR. ⁹⁴⁾ auftretenden Spiroanionzwischenstufe ⁹⁹⁾ sprechen auch hier für die Wanderung auf der Dianionzwischenstufe 76 .

Schema XII :



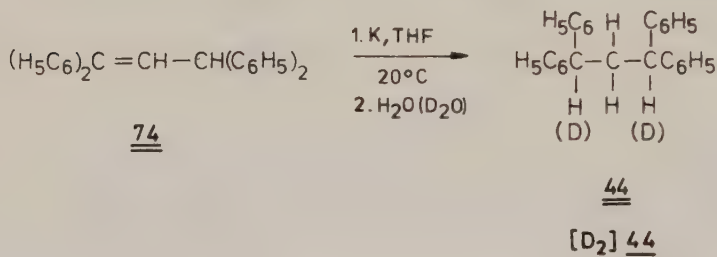
2. Umsetzungen in heterogener Phase

SCHLENK ⁸¹⁾ erhielt bei der Umsetzung von Propen 74 mit Lithium in Diethylether nach der Protonierung ein 1,2,3-Triphenylindan mit Schmelzpunkt 151°C. Andererseits resultierte ein Stereoisomeres mit Schmelzpunkt 126°C, wenn er die etherische Reaktionslösung mit Kohlendioxid versetzte und die so erhaltene Monocarbonsäure thermisch decarboxylierte.

Schließlich zeigten die Versuche des vorigen Abschnittes, daß in homogener Phase ein umgelagertes Tetraphenylpropan 77 zu erhalten war. Um etwas mehr Einsicht in diese Elektronentransfer-Reaktionen zu gewinnen, wurde deshalb die Reduktion des Propens 74 mit Alkalimetallen systematisch untersucht.

a) Reduktion in Tetrahydrofuran bei 20°C

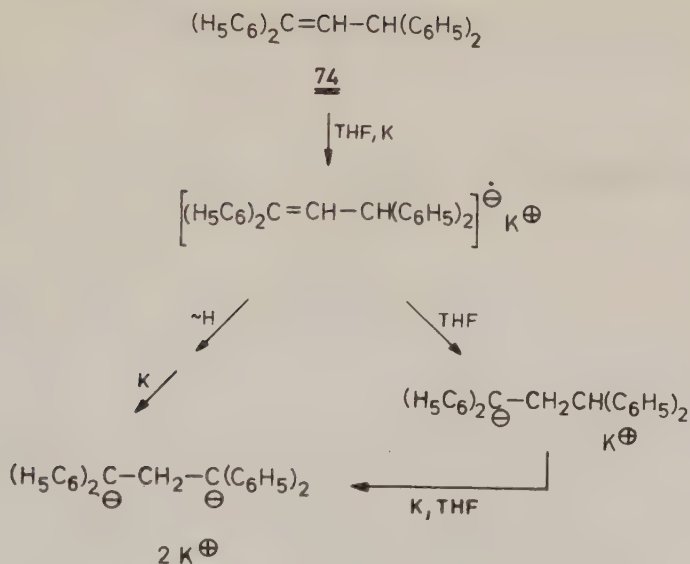
Umsetzung des Propens 74 mit Kalium in Tetrahydrofuran lieferte eine braune Lösung. Nach Protonierung isolierte man 1,1,3,3-Tetraphenylpropan (44)⁷⁰⁾ in 90-proz. Ausbeute. Die analoge Deuterierung ergab [D₂] 44. Das ¹H-NMR-Spektrum von [D₂] 44 zeigt im aliphatischen Bereich nur ein Singulett. Damit im Einklang ist nur, daß die Deuteriumatome in die endständigen C-Atome von 44 eingebaut wurden.



Im Vergleich zur Umsetzung von Propen 74 mit Kaliumnaphthalid - eine Reaktion, die auf Grund des exothermen Charakters sehr schnell erfolgt¹⁰⁰⁾ - sowie mit den Ergebnissen beim 2,2,2-Triphenylethylanion 78 bedeutet dies, daß eine Dianionzwischenstufe 76 wohl bei der Reduktion mit Kalium nicht durchlaufen wird. Für die Bildung von 44 bzw. [D₂] 44 sind zwei Prozesse denkbar: H-Wanderung auf der Stufe des Radikalanions 75 bzw. Protonenabstraktion aus dem Lösungsmittel gefolgt von einer Reaktion des Kaliums mit der Benzalgruppe¹⁰¹⁾, siehe Schema XIII.

Die Reduktion von Propen 74 mit Natrium in Tetrahydrofuran liefert dagegen ein 1,2,3-Triphenylindan 80 mit Schmelzpunkt 123-4° in 93-proz. Ausbeute.

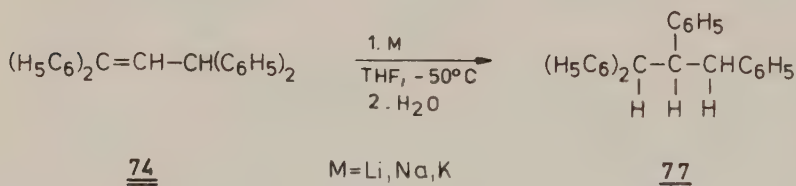
Schema XIII :



Indan 80 kann auch bei der Reduktion mit Lithium im gleichen Lösungsmittel in 30 $\pm$ 10% Ausbeute erhalten werden. Daneben isoliert man noch 70 $\pm$ 10% umgelagertes Propan 77. Damit tritt im Falle der Lithiumreduktion offensichtlich eine erfolgreiche Konkurrenz zwischen Ringschluß (Bildung des Indans) und Weiterreduktion zum Dianion 76 ein, die bei der homogenen - wesentlich schnelleren - Reaktion mit Naphthalid ganz auf der Seite der Weiterreduktion liegt.

b) Reduktion in Tetrahydrofuran bei -50°C

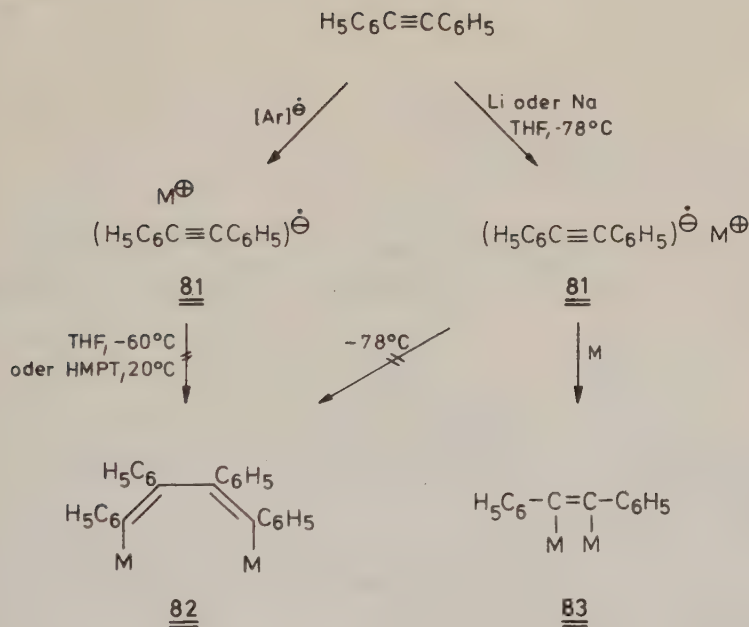
Die Umsetzung von Propen 74 mit Alkalimetall in Tetrahydrofuran bei -50°C lieferte in allen Fällen 1,1,2,3-Tetraphenylpropan (77) in 90-95-proz. Ausbeute. Der Ringschluß zum Indan wird also nicht mehr beobachtet.



In Einklang damit stehen Literaturbefunde. So konnten SZWARC ¹⁰⁰⁾ als auch EVANS ¹⁰³⁾ beweisen, daß bei der Reduktion von Diphenylacetylen mit Lithium oder Natrium bei tiefen Temperaturen in Tetrahydrofuran die Dimerisierung des im ersten Schritt entstehenden Radikalanions 81 zum substituierten Butadiendianion 82 unterbleibt. Stattdessen erfolgt Weiterreduktion zum monomeren Dianion 83. Weiter zeigte sich, daß auch mit Radikalanionen als Elektronendonatoren (an Stelle von Alkalimetallen) die Dimerisierung von 81 unterbleibt und dies auf eine kinetische Kontrolle zurückzuführen ist, siehe Schema XIV. Bei 20°C findet dagegen in Tetrahydrofuran die Dimerisierung von 81 zu 82 quantitativ statt ¹⁰²⁾ - ¹⁰⁵⁾. Schließlich wird bei der Metallreduktion in einer Folgereaktion 1,2,3-Triphenylnaphthalin ¹⁰⁰⁾ ¹⁰²⁾ - ¹⁰⁵⁾ gebildet.

Schema XV faßt die Ergebnisse bei der Reduktion von Propen 74 in Tetrahydrofuran zusammen, wobei die stereochemische Zuordnung der 1,2,3-Triphenylindane 79 und 80 (siehe nächster Abschnitt) schon mit berücksichtigt ist.

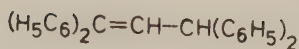
Schema XIV:



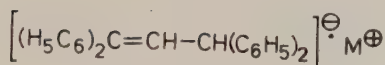
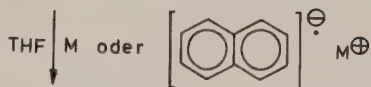
c) Reduktion in Diethylether

Führte man die Reduktion von Propen 74 mit Lithium in Diethylether durch, so erhielt man das von SCHLENK ⁸¹⁾ beschriebene 1,2,3-Triphenylindan (79) vom Schmelzpunkt 151°C nach fraktionierter Kristallisation aus Methanol in 80-proz. Ausbeute. Daneben ergab die Behandlung mit Ethanol auch die isomere Verbindung 80 vom Schmelzpunkt $123-4^\circ\text{C}$. Die Deuterierung der Reaktionslösung lieferte die monodeuterierten Indane $[\text{D}_1]$ 79 und $[\text{D}_1]$ 80.

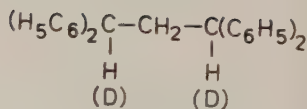
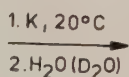
Schema XV :



74

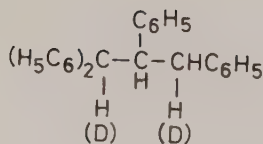
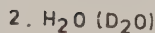
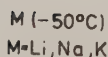
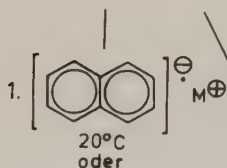


75



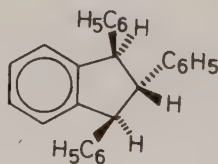
44

[D₂] 44



77

[D₂] 77

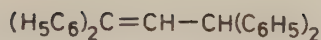


80

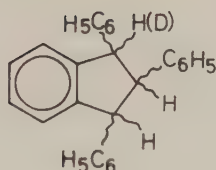
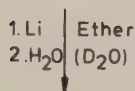
[D₁] 80

Na: 100 %

Li: 30 %



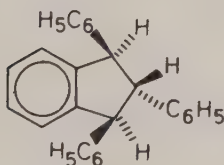
74



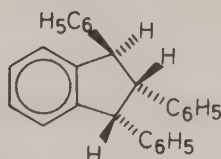
79 bzw. 80

[D₁]79 [D₁]80

Die Stereochemie der beiden Isomeren war mit Hilfe der ¹³C-Spektren zu lösen, wenn man davon ausging, daß die Bildung des cis-cis-1,2,3-Triphenylindans aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist. Damit verblieben die beiden Möglichkeiten trans,trans oder cis,trans.



trans,trans-80



cis,trans-79

Auf Grund der Symmetrie sollte die trans,trans-Verbindung zwei, die cis,trans-Verbindung dagegen drei aliphatische ^{13}C -Signale zeigen. Die ^{13}C -Spektren bestätigten die Vorhersage und erlaubten die eindeutige Zuordnung. Diese steht in Widerspruch zu derjenigen von MILLER⁹⁵⁾, der chemische Verschiebungsargumente für die Zuordnung heranzog. Eine weitere Bestätigung lieferte die Tatsache, daß das Indan 79 in 80 zu überführen ist⁸¹⁾. Dies konnte auch direkt gezeigt werden: Führt man die Reduktion von Propen 74 mit Lithium in Diethylether aus, gab aber vor dem Prototypieren Tetrahydrofuran zu und arbeitete nach einer Stunde auf, so erhöhte sich der Anteil von 80 auf etwa 80% (gegenüber ca. 20% in reinem Diethylether).

Während die Reduktion von 74 mit Natrium in Diethylether nicht gelingt, findet man bei der Reduktion mit Kalium die Propane 44 und 77 im Verhältnis 30:70. Damit zeigen diese Reaktionen, daß bei heterogenen Reduktionen das Metall und das Lösungsmittel und damit der Ionenpaarcharakter der reaktiven Spezies eine ganz entscheidende Rolle beim Reaktionsablauf spielen. Daß das Reaktionsschema XV nicht in allen Einzelheiten bewiesen ist, wenngleich es einige Tatsachen wahrscheinlich machen, sei ausdrücklich hinzugefügt.

Mit welchen Schwierigkeiten eine Aussage über das Reduktionsvermögen und damit das Reaktionsverhalten von Alkalimetallen gegenüber Akzeptoren in Lösungsmitteln verknüpft ist, zeigt die folgende Gleichung. Sie gilt für das Gleichgewicht zwischen festem Alkalimetall, gelöstem Akzeptor A und dem Radikalanion von A, wobei der Ionenpaarcharakter wichtig ist¹³⁾.

$$-\Delta H = -\Delta H_{\text{S}} - IE_{\text{Metall}} + EA + \frac{e^2}{r} - \Delta H_{\text{Solv}}$$

Während die Sublimationsenergie ΔH_{S} , die Ionisierungsenergie IE sowie die Elektronenaffinität EA (des Akzeptors) bekannt bzw. zu ermitteln sind, ist dies für die beiden letzten Terme nicht der Fall.

Dies wird zusätzlich dadurch kompliziert, daß neben Radikalanionen auch Dianionen (siehe das Beispiel des Propens 74) aber auch Trianionen (siehe die Reduktion von Allylanionen) eine wesentliche Rolle spielen. Ferner kann - vor allem bei lithiumorganischen Verbindungen - die Aggregation ¹⁰⁶⁾ selbst in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran die Reaktivität beeinflussen.

Um bei derartigen Reaktionen den Mechanismus eindeutig bestimmen zu können, sind noch weitere Reduktionen in ähnlichen Systemen notwendig. Letztlich ist das Tatsachenmaterial einfach noch zu wenig umfangreich, um bestimmte Mechanismen auszuschließen oder zu belegen. Andererseits ist aber auch wieder einmal auf das Trefflichste gezeigt, daß alkalimetallorganische Verbindungen - besonders wenn es sich nicht um Ionenpaare stark delokalisierte Systeme handelt - keine "Anionen" sind und nicht nur die Eigenschaften, sondern auch die Reaktionen ohne Mitwirkung des Gegenions nicht zu verstehen sind.

V. Experimenteller Teil

A) Allgemeines

1. Physikalische Meßgeräte

¹H-NMR-Spektrometer A-60, HA-60 und XL-100 der Firma Varian Associates. Alle Signale sind - soweit nicht anders vermerkt - in δ -Werten angegeben, bezogen auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan (TMS). Folgende Abkürzungen kennzeichnen die Aufspaltungen der NMR-Signale, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, se = Septett und mc = bei ... zentriertes Multiplett. Bei Hoch- und Tieftemperaturmessungen wurde die Variable-Temperature-Control-Einheit der Firma Varian verwendet und zur Temperaturbestimmung die Differenz der chemischen Verschiebungen der Glykol- bzw. Methanolbanden herangezogen.

IR-Spektrometer Modell 125 der Firma Perkin-Elmer.

Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries.

Gaschromatograph F20H der Firma Perkin-Elmer für analytische Bestimmungen und APG 402 der Firma Hupe & Busch, Karlsruhe, für präparative Trennungen. Genauere Angaben der Bedingungen finden sich in den jeweiligen Abschnitten.

2. Analysen, Schmelzpunkte und Siedepunkte

Die C,H und N-Analysen wurden von Herrn Schulz bzw. von Frau Schwarz am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

3. Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften von BUNGE ¹⁰⁷⁾ und WEISSBERGER ¹⁰⁸⁾. Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME) und Diethylether wurden nach Vorreinigung an neutralem Aluminiumoxid mit Natrium und Anthracen bis zur Blaufärbung gerührt.

Das Lösungsmittel wurde dann im Hochvakuum (10^{-3} mm) direkt in das Reaktionsgefäß umkondensiert.

Nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde wurde mit folgender Apparatur weiter gereinigt: BTS-Katalysator der Firma BASF AG, 230°C , Silicagel, Calciumoxid und Phosphorpentoxid. Der so erhaltene Reinststickstoff wurde bei der Herstellung der Allylanionen verwendet.

Für die Elektronentransfer-Reaktionen wurde "Argon Spezial" der Firma LINDE verwendet, das durch obige Anlage geschickt und zuletzt durch eine Mischung 99% 1-Methylnaphthalin, 1% 2-Methylnaphthalin und Kalium ¹⁰⁹⁾ geleitet wurde.

Die für metallorganische Arbeiten benutzten Glasgeräte wurden im Hochvakuum mit der leuchtenden Bunsenbrenner-Flamme ausgeheizt. Das Umfüllen von metallorganischen Reagentien erfolgte mit Hilfe von HAMILTON Gas-Tight-Spritzen.

4. Bereitung der Basen

Lithiumdiisopropylamid (LDIA) und Lithium-N-isopropyl-N-cyclohexylamid (LCIA) wurden durch Zusammengeben äquimolarer Mengen von n-Butyllithium in Hexan (MERCK) und des jeweiligen Amins bei 0°C gebildet. Nach 5min Rühren kann bei 10^{-3} Torr das Hexan abgezogen werden, anschließend wurde mit einer Spritze die gewünschte Lösung durch die Bohrung eines Hahnes, dessen Aufsatz oben mit einer vakuumdichten Gummimembran verschlossen war, zugegeben. Erst dann wurde Druckausgleich hergestellt.

Die Gehaltsbestimmung von Butyllithium erfolgte durch Doppeltitration mit 1,2-Dibromethan ¹¹⁰⁾.

Die Darstellung der Radikalanionlösungen wurde wie folgt ausgeführt:

Im Falle von Lithium wurden äquimolare Mengen Naphthalin und Lithium in Tetrahydrofuran gerührt. Das Metall wurde unter Hexan weitgehend von Krusten befreit, gewogen und in kleinen Stücken direkt in das Reaktionsgefäß gegeben.

Im Falle von Natrium und Kalium wurden dagegen 1.5 Moläquiv. auf die gleiche Art zugesetzt. Die Lösungen wurden nach Rühren über Nacht verwendet; im Falle des Natriums bzw. Kaliums wurden die Lösungen mittels gasdichter Spritzen vom überschüssigen Metall abgezogen. Lösungen, die älter als ein Tag waren, wurden nicht mehr verwendet ¹¹¹⁾.

5. Metalle

Folgende Metalle wurden für die Elektronentransferreaktionen verwendet:

Lithium (Alfa) 99,9% Li, Verunreinigung 0,01% Na

Natrium (Degussa), keine weiteren Angaben

Kalium (Fluka) 98% K, Verunreinigung 0,4% Ca und Na

Cäsium (Merck) 99,98% Cs, Verunreinigung 0,005% Na und 0,001% K

6. Dickschichtchromatographie

Zur Herstellung der Platten wurde Kieselgel (Merck PF 254+366) sowie Aluminiumoxid (Merck 60PF 254+366) verwendet.

B) Herstellung der Ausgangssubstanzen

1. Z- bzw. E-1,3-Diphenyl-2-methyl-propen (24)

a) über 1,3-Diphenyl-2-methyl-propanol-(2) (Carbinol 28)

Eine Benzylgrignardlösung aus 126g (1mol) Benzylchlorid und 24.3g (1mol) Magnesium in 400ml Ether wurde mit 44.0g (0.5mol) Essigsäureethylester in 200ml Ether versetzt, mit wässrigem Ammoniumchlorid hydrolysiert und die Etherphase abgetrennt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zweimalige Destillation bei 10^{-3} Torr lieferte reines Carbinol. Ausbeute: 79.0g (35%), Sdp. $115-20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr (Lit ²²⁾: $194-99/20$ Torr) - ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 7.1$ (s, 10H, Aromaten-H), 2.67 (s, 4H, Benzyl-H), 1.42 (s, 1H, Hydroxyl-H), 0.93 (s, 3H, Methyl-H).

40.Og (177mmol) Carbinol 28 wurde dann in 200ml Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 2h bei 100° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, ausgeethert, neutral gewaschen und das Lösungsmittel abrotiert. 35.Og (95%) Rohprodukt. Das gewünschte Propen 24 enthielt 2,2-Dibenzylethylen als Nebenprodukt. Dessen Abtrennung gelang durch präperative Gaschromatographie an Silicon SE 30 (Durchflußgeschwindigkeit 17ml H₂/min, Temperatur des Einspritzblocks 235°, Säulentemperatur 175° und Detektortemperatur 200°). Bezüglich der Eigenschaften von 24 siehe b).

b) über 2-Benzyl-propionsäure (20) und 2-Benzyl-2-(α-hydroxybenzyl)-propionsäure (22)

2-Benzyl-propionsäure (20)

Zu 310mmol n-Buli gab man bei 0° 43.5ml (310mmol) Diisopropylamin in 100ml THF. Nach Kühlung auf -60°C ließ man 11.2ml (150mmol) Propionsäure in 200ml THF langsam zutropfen und anschließend auf Raumtemperatur kommen. Nach 30min Rühren wurde das THF bei 10⁻¹ bis 10⁻² Torr abgezogen. Es hinterblieb schließlich ein weißer, pulvriger Rückstand, der in 400ml THF aufgenommen wurde. Nach Kühlung auf -40°C wurde tropfenweise mit 17.2ml (150mmol) dest. Benzylchlorid versetzt, dann die Lösung langsam auf 20°C gebracht, mit 2n NaOH versetzt und Neutralbestandteile mittels Ether ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern konnte die Säure mit 100ml Ether ausgeschüttelt werden. Trocknung und Entfernung des Ethers ergab eine Flüssigkeit, die bei 10⁻³ Torr bei 81-2°C siedete. (Lit ²⁵): 272-3°) - Ausbeute 19.4g (794) - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.12 (s, 5H, Aromaten-H), 2.4-3.3 (m*, 2H, je 1 Benzyl- und 1 Methin-H), 1.13 (d, J=6.5Hz, 3H, Methyl-H).

2-Benzyl-2-(α-hydroxybenzyl)-propionsäure (22)

250mmol LDIA in 100ml THF wurde nach Kühlung auf -60°C analog wie vorhin mit 19.4g (118mmol) Säure 20 in 150ml THF versetzt. Nach analogem Entfernen des Lösungsmittels wurde mit 300ml THF versetzt und bei -40° C 12.5g (118mmol) Benzaldehyd zugegeben.

* Aufspaltung der CH₂-Protonen durch benachbartes Asymmetriezentrum

Analoges Aufarbeiten wie bei Säure 20 lieferte 23.6g (74%) festes Rohprodukt 22. Kristallisation aus Chloroform/Pentan (2:1) bei -20°C ergab bevorzugt ein Diastereomeres, dessen Konfiguration nicht interessierte. Schmp. $127-30^{\circ}$ - IR (KBr): 3420, 3080, 3060, 3020, 1700, 1600, 1490, 1450, 1190, 1035, 1020, 730, 695 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.3 (mc, 10H, Aromaten-H), 3.4 (d, $J=13\text{Hz}$, 1H, Benzyl-H), 2.83 (d, $J=13\text{Hz}$, 1H, Benzyl-H), 1.03 (s, 3H, Methyl-H). - MS (70eV): m/e = 270 (3%, M^+), 164 (41%), 107 (67%), 91 (100%), 79 (100%), 78 (89%), 77 (74%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71 Gef. C 75.76 H 6.74

Umsetzung der Hydroxycarbonsäure 22 zu 1,3-Diphenyl-2-methyl-propen (cis- bzw. trans-Propen 24)^{22), 29)}:

0.54g (2.00mmol) Säure 22 wurde in 30ml THF gelöst und mit 0.53g (2.00mmol) Triphenylphosphin versetzt. Anschließend tropfte man bei 20°C 0.32ml (2.00mmol) Azodicarbonsäurediethylester zu. Nach 30min Rühren wurde das THF abrotiert, das Rohprodukt in 15ml Pentan aufgenommen, abfiltriert und die Lösung einrotiert. Nach Chromatographie mit Pentan an Kieselgel oder Destillation bei 10^{-3} Torr resultierte 0.20g (48%) Propen 24 als Z/E-Gemisch. Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale gemäß Tabelle 1 (Signallagen identisch mit Lit.²⁹⁾). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): cis-Propen 24: δ = 7.1 (s, 10H, Aromaten-H), 6.44 (s, 1H, Vinyl-H), 3.60 (s, 2H, Benzyl-H), 1.75 (s, 3H, Methyl-H) trans-Propen 24: δ = 7.1 (s, 10H, Aromaten-H), 6.30 (s, 1H, Vinyl-H), 3.33 (s, 2H, Benzyl-H), 1.73 (s, 3H, Methyl-H).

2. Z- bzw. E-2-Benzyl-1-phenyl-buten-(1) (Propen 25)

2-Benzyl-buttersäure (21)

Setzte man statt Propionsäure (siehe 1b)) Buttersäure ein, konnte ganz analog zu Säure 20 2-Benzyl-buttersäure (21) in 56% Ausbeute hergestellt werden. Sdp. $111-2^{\circ}/10^{-3}\text{Torr}$ (Lit.²⁶⁾ $172-4/13\text{Torr}$ IR (Film): 3080, 3060, 3020, 2960, 2930, 1600, 1495, 1445, 1075, 1030, 910, 745, 720, 695. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.1 (s, 5H, Aromaten-H), 2.7 (mc, 2H, Benzyl-H), 1.8 (q, $J=6.5\text{Hz}$, 2H, Methylen-H), 0.93 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 3H, Methyl-H).

2-Benzyl-2-(α -hydroxybenzyl)-buttersäure (23)

Nochmalige Umsetzung mit LDIA und Benzaldehyd (siehe 1b)) lieferte aus 2-Benzyl-buttersäure die Hydroxycarbonsäure 23 in 40-proz. Ausbeute. Da sie nicht analysenrein erhalten werden konnte, wurde sie sofort analog 1b) mit Azodicarbonsäurediethylester und Triphenylphosphin umgesetzt und nach Reinigung mittels Chromatographie an Kieselgel wieder reines cis/trans-Propen 25 erhalten. Sdp. $120-5^{\circ}/10^{-3}$ Torr (Lit.²³) $190-200/27\text{mm}$). - IR (Film): 3080, 3060, 3030, 2970, 2870, 1645, 1600, 1495, 1450, 1075, 1030, 745, 725, 695. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): cis-Propen 25: $\delta = 7.12$ (s, 10H, Aromaten-H), 6.46 (s, 1H, Vinyl-H), 3.60 (s, 2H, Benzyl-H), 2.10 (q, J=7Hz, 2H, Methylen-H), 1.07 (t, J=7Hz, 3H, Methyl-H), trans-Propen 25: $\delta = 7.12$ (s, 10H, Aromaten-H), 6.23 (s, 1H, Vinyl-H), 3.46 (s, 2H, Benzyl-H), 2.18 (q, J=7Hz, 2H, Methylen-H), 1.04 (t, J=7Hz, 3H, Methyl-H). - MS (70eV): m/e = 222 (90%, M^+), 193 (100%), 131 (33%), 115 (44%), 91 (44%). $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 92.13 H 8.08

3. Z- bzw. E-1,2,3-Triphenylpropen (Propen 18)

a) 1,2,3-Triphenylpropanol-(2) (Carbinol 14)

Carbinol 14 wurde aus 1.5mol Benzylgrignardlösung und 112g (0.74 mol) Benzoesäureethylester nach Hydrolyse mit wässr. Ammoniumchlorid erhalten, siehe 1a). Rohprodukt 200g (46%) (Lit.¹⁸) 42%). - Kristalle aus Methanol, Schmp. $80-2^{\circ}$ (Lit.²⁰) $86-7^{\circ}$). - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.05$ (mc, 15H, Aromaten-H), 3.3 (d, J=13.5Hz, 2H, AB-System), 3.0 (d, J=13.5Hz, 2H, AB-System), 1.9 (s, 1H, Hydroxyl-H).

b) [1,3-Bis-(Phenyl- D_5)]-1,2,3-Triphenylpropanol-(2) ($[\text{D}_{10}]$ 14)

$[\text{D}_5]$ Benzylchlorid wurde analog Lit.³⁷) erhalten. Sdp. $65-67^{\circ}/12\text{mm}$ (Lit.³⁷) $58-63/12\text{mm}$ für die nichtdeuterierte Verbindung). - Ausbeute 52%.

Analoge Umsetzung mit Magnesium in Ether sowie mit Benzoesäure-ethylester ergab Carbinol $[D_{10}]$ 14. - IR (KBr) : 2180 (C-D). - MS (70eV) : m/e = 280 (100%, $M - H_2O$), 279 (15%).

c) Umsetzung von Carbinol 14 zum Z/E-1,2,3-Triphenylpropen (18)

Die Dehydratisierung von 40.0g (139mmol) Carbinol 14 wurde analog 1a) in 200ml Eisessig mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure bei 100°C durchgeführt. 36.0g (96%) Rohprodukt, Umkristallisation aus Ethanol liefert cis/trans-Propen 18. Smp. 43-50°. Bezüglich Charakterisierung siehe Lit.¹⁸⁾.

d) [1,3-Bis-(Phenyl- D_5)]- Z- bzw. E-1,2,3-triphenylpropen ($[D_{10}]$ 18)

Ausgehend von Carbinol $[D_{10}]$ 14 konnte analog 3c) Propen $[D_{10}]$ 18 hergestellt werden. - IR (KBr) : 2275 (C-D). - MS (70eV) : m/e = 280 (100%, M^+), 279 (15%).

4. 1,3-Diphenyl-2-benzyl-propen (Propen 19)

a) 2-Benzyl-1,3-diphenyl-propanol-(2) (Carbinol 15)

Carbinol 15 wurde nach Lit.²⁰⁾ hergestellt. Ausbeute 41%, Kristalle aus Ethanol, Schmp. 114° (Lit.²⁰⁾ 114-5°). - 1H -NMR (CCl_4) : δ = 7.12 (s, 15H, Aromaten-H), 2.65 (s, 6H, Benzyl-H), 1.27 (s, 1H, Hydroxyl-H)

b) Dehydratisierung von Carbinol 15

Analog 1a) wurde wieder in Eisessig bei 100° unter der Katalyse von Schwefelsäure dehydratisiert, Ausbeute 90%, Sdp. 153-4°/10⁻³ Torr (Lit.²¹⁾ 231-2°/11Torr). - IR (Film) : 3080, 3060, 3020, 2910, 1650, 1600, 1495, 1450, 1075, 1030, 745, 725, 695. - 1H -NMR (CCl_4) : δ = 7.1 (d, J=2.0Hz, 15H, Aromaten-H), 6.5 (s, 1H, Vinyl-H), 3.5 (s, 2H, Benzyl-H), 3.3 (s, 2H, Benzyl-H). - MS (70eV) : m/e = 284 (47%, M^+), 193 (100%), 178 (15%), 115 (68%), 91 (65%).

5. Z- bzw. E-2-Benzyl-3-methyl-1-phenyl-buten-(1) (Propen 16)

a) 2-Benzyl-3-methyl-1-phenyl-butanol-(2) (Carbinol 12)

24.3g (1.0mol) Magnesium wurde mit 115ml (1.0mol) Benzylchlorid in 300ml absolutem Ether versetzt, anschließend eine halbe Stunde rückflußgekocht. Danach tropfte man 58ml (0.50mol) Isobuttersäuremethylester in 100ml Ether zu und hydrolysierte anschließend mit wässrigem Ammoniumchlorid. Nach dem Ausethern und Waschen wurde getrocknet und der Ether abrotiert. Es resultierte farbloses, zähes Öl, Ausbeute 98g (39%), zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergab farblose Kristalle. Schmp. $52-4^{\circ}$. - IR (KBr): 3560, 3060, 3020, 2980, 2960, 1600, 1580, 1495, 1455, 1365, 1195, 1080, 1050, 1030, 860, 770, 750, 710, 705. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : $\delta = 7.1$ (s, 10H, Aromaten-H), 2.9 (d, $J=13.5\text{Hz}$, 2H, Benzyl-H, AB-Spektrum), 2.5 (d, $J=13.5\text{Hz}$, 2H, Benzyl-H, AB-Spektrum), 1.6 (se, $J=6.0\text{Hz}$, 1H, Methin-H), 1.0 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 3H, Methyl-H). - MS (70eV) : $m/e = 254$ (2%, M^+), 236 (4%), 163 (26%), 91 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ (254.4) Ber. C 84.99 H 8.72 Gef. C 85.10 H 8.75

b) [2-Benzyl- D_5 , 1-Phenyl- D_3]-2-benzyl-3-methyl-1-phenyl-butanol-(2)
(Carbinol [D_{10}] 12)

Ausgehend von [D_5] Benzylchlorid konnte analog zu 5a) das Carbinol [D_{10}] 12 hergestellt werden. - IR (KBr) : 2175 (C-D). - MS (70eV) : $m/e = 246$ (100%, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 245 (14%).

c) Dehydratisierung von 2-Benzyl-3-methyl-1-phenyl-butanol-(2)

49.0g (192mmol) Carbinol 12 wurde mit 300ml Pyridin und 58ml Phosphoroxchlorid versetzt. Nach 3 Stunden bei 160° ließ man abkühlen, verdünnte vorsichtig mit Wasser und etherte aus. Nach dem Neutralwaschen, dem Trocknen der Etherlösung rotierte man das Lösungsmittel ab. Es blieb ein farbloses, zähes Öl zurück. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol bzw. Pentan bei -20° ergab reines trans-Propen 16 in 31% Ausbeute. Schmp. $36-8^{\circ}\text{C}$. - IR (KBr):

3090, 3060, 3030, 2960, 2930, 2870, 1645, 1600, 1495, 1450, 1380, 1360, 1095, 1070, 1030, 915, 750, 715, 695. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ = 7.12 (d, $J=3.5\text{Hz}$, 10H, Aromaten-H), 5.98 (s, 1H, Vinyl-H), 3.43 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 2H, Benzyl-H), 3.05 (se, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, Methin-H), 1.05 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 6H, Methyl-H). - MS (70eV) : m/e = 236 (44%, M^+), 193 (24%), 145 (100%), 115 (21%), 91 (44%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}$ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.21 H 8.38
 $^1\text{H-NMR}$ von cis-Propen 16 (CCl_4) : δ = 7.1 (mc, 10H, Aromaten-H), 6.52 (s, 1H, Vinyl-H), 3.64 (s, 2H, Benzyl-H), 2.4 (se, $J=6.5\text{Hz}$, 1H, Methin-H), 1.1 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 6H, Methyl-H).

d) [2-Benzyl- D_5 , 1-Phenyl- D_5] -2-benzyl-3-methyl-1-phenyl-buten-(1)
 (Propen [D_{10}] 16)

Ausgehend von Carbinol [D_{10}] 12 konnte analog 5c) Propen [D_{10}] 16 erhalten werden. - IR (KBr) : 2270 (C-D). - MS (70eV) : m/e = 246 (100%, M^+), 245 (10%, M^+-1)

6. Z- bzw. E-2-Benzyl-3,3dimethyl-1-phenyl-buten-(1) (Propen 17)

a) 2-Benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-butanol-(2) (Carbinol 13)

40.Og (1.60mol) Magnesium in 200ml absolutem Ether wurde mit 178 ml (1.55mol) Benzylchlorid in 400ml Ether versetzt und nach beendeter Zugabe noch 1h am Rückfluß gehalten. Danach wurden 114ml (0.75mol) Pivalinsäureethylester zugetropft, anschließend mit Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt und aufgearbeitet. Rohprodukt 16Og (40%), Umkristallisation aus Methanol bei -10° lieferte farblose Kristalle, Schmp. $32-4^\circ\text{C}$. - IR (KBr) : 3580, 3080, 3060, 3020, 2970, 1600, 1580, 1495, 1450, 1370, 1090, 1055, 1030, 1010, 995, 750, 710, 700. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ = 7.0 (mc, 10H, Aromaten-H), 3.0 (d, $J=14.0\text{Hz}$, 2H, Benzyl-H, AB-Teil), 2.65 (d, $J=14.0\text{Hz}$, 2H, Benzyl-H, AB-Teil), 1.23 (s, 1H, Hydroxyl-H), 1.00 (s, 9H, Methyl-H). - MS (70eV) : m/e = 268 (1%, M^+), 211 (2%), 177 (12%), 91 (100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$ (268.4) Ber. C 85.03 H 9.01 Gef. C 85.23 H 9.10

b) [2-Benzyl-D₅, 1-Phenyl-D₅]-2-benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-butanol-(2) (Carbinol [D₁₀] 13)

Analog 6a) wurde ausgehend von [D₅] Benzylchlorid Carbinol [D₁₀] 13 hergestellt. - IR (KBr) : 2275 (C-D). - MS (70eV) : m/e = 278 (100%, M⁺), 277 (10%, M⁺-1).

c) Dehydratisierung von 2-Benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-butanol-(2)

30.0g (112mmol) Carbinol 13 wurden in 200ml Eisessig gelöst und bei 100° gehalten, siehe 1a). Nach dem Aufarbeiten hinterblieb 27g (96%) öliges Rohprodukt, Kristallisation aus Methanol bei -15° lieferte reines cis-Propen 17, Schmp. 39-42°. - IR (KBr) : 3080, 3055, 3020, 2965, 1630, 1600, 1495, 1450, 1390, 1360, 1180, 1080, 1070, 1030, 915, 760, 740, 695. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.10 (s, 10H, Aromaten-H), 6.72 (s, 1H, Vinyl-H), 3.70 (s, 2H, Benzyl-H), 1.10 (s, 9H, Methyl-H). - MS (70eV) : m/e = 250 (18%, M⁺), 193 (21%), 159 (87%), 91 (100%). C₁₉H₂₂ (250.4) Ber. C 91.14 H 8.86 Gef. C 91.23 H 8.87

d) [2-Benzyl-D₅, 1-Phenyl-D₅]-2-benzyl-3,3-dimethyl-1-phenylbuten-(1) (Propen [D₁₀] 17)

Dehydratisierung von [D₁₀] 13 analog zu 6c) ergab Propen [D₁₀] 17. IR (KBr) : 2270 (C-D). - MS (70eV) : m/e = 260 (100%, M⁺), 259 (10%, M⁺-1)

e) Darstellung von [2-Benzyl-ortho-D₁, 1-Phenyl-ortho-D₁]-2-benzyl-3,3-dimethyl-1-phenylbuten-(1) (Propen [D₂] 17)

Ortho [D₁] Benzylchlorid wurde nach Lit.³⁹⁾ hergestellt. Da die Isolierung Schwierigkeiten bereitete (Toluol und Ether, aber auch Toluol und THF bilden Azeotrope), wurde das übergehende Azeotrop (70-90°C) direkt mit Chlor nach Lit.¹¹²⁾ monochloriert.

Anschließend wurde analog zu 6a) bzw. 6c) Propen [D₂] 17 hergestellt. - IR (KBr) : 2250 (C-D). - MS (70eV) : m/e = 252 (100%, M⁺), 251 (15%, M⁺-1).

7. N-Benzyliden-benzylamin (35)

Diese Schiffsche Base wurde durch Kondensation äquimolarer Mengen Benzylamin und Benzaldehyd nach Lit. ⁴⁵⁾ erhalten. Nach Destillation bei 118-20^o/10⁻³ Torr konnte analysenreine Substanz erhalten werden. Das ¹H-NMR-Spektrum ist mit demjenigen aus Lit. ¹¹³⁾ identisch.

C₁₄H₁₃N (195.3) Ber. C 86.12 H 6.71 N 7.17 Gef. C 86.21 H 6.80
N 7.12

N-Benzyliden-D₅-benzyl-D₅-amin ([D₁₀] 35)

Pentadeutero-Benzylamin wurde analog Lit. ¹¹⁴⁾ aus [D₅] Benzylchlorid und Phthalimidkalium hergestellt. Anschließend Hydrazinolyse lieferte nach Destillation in 60% Ausbeute [D₅] Benzylamin.

[D₅] Benzaldehyd (Firma Merck, mind. 99% D) und [D₅] Benzylamin wurden wie oben zur Schiffschen Base [D₁₀] 35 umgesetzt, Ausbeute 87%. - IR (Film) : 2270 (C-D). - ¹H-NMR (-) : δ = 7.95 (s, 1H, Vinyl-H), 4.60 (d, J=1.0Hz, 2H, Benzyl-H). - MS (70eV) : m/e = 205 (100%, M⁺).

8. Darstellung der Cyclopropane

a) 2,3-cis,trans-Diphenylcyclopropan-1-carbonitril (30)

Die Herstellung erfolgte nach der Vorschrift von MARTENS ¹⁷⁾. Schmp. 72-3^o identisch mit Lit. ¹⁷⁾.

b) 2,3-cis,trans-Bis-(p-methoxyphenyl)-cyclopropan-1-carbonitril (33)

Die Herstellung von 2,3-cis,trans-Bis-(p-methoxyphenyl)-cyclopropan-1-carbonsäure (31) ⁴⁴⁾ erfolgte nach Lit. ⁴⁴⁾. Schmp. 164-5^o, identisch mit Lit. ⁴⁴⁾.

2,3-cis,trans-Bis-(p-methoxyphenyl)-cyclopropan-1-carbamid (32)

25.0g (84.0mmol) Carbonsäure 31 wurde unter Eiskühlung mit 131ml (1.80mmol) Thionylchlorid versetzt und langsam zum Sieden gebracht. Nach 40min ließ man abkühlen und zog anschließend überschüssiges Thionylchlorid bei 12 Torr (Trockenrohr) ab. Das resultierende zähe Öl wurde auf 2l konz. Ammoniak gegossen und der sich bildende braune Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 18.5g (74%). - Schmp. 150.5-2.5°. - IR (KBr): 3400, 3180, 3020, 2960, 2940, 2840, 1670, 1610, 1585, 1510, 1455, 1440, 1420, 1390, 1330, 1305, 1295, 1240, 1180, 1175, 1110, 1075, 1060, 1035, 1025, 935, 880, 840. - ¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 7.0 (mc, 8H, Aromaten-H), 5.4 (NH₂), 3.77 + 3.73 (s, 6H, Methyl-H), 2.5-3.2 (m, 2H, ABX-System, Cyclopropyl-H), 1.9-2.1 (m, 1H, ABX-System, Cyclopropyl-H). - MS (70eV) : m/e = 297 (16%, M⁺), 253 (100%), 252 (22%), 121 (9%).

C₁₈H₁₉NO₃ (297.3) Ber. C 72.72 H 6.44 N 4.71 Gef. C 72.59
H 6.41 N 4.43

2,3-cis,trans-Bis-(p-methoxyphenyl)-cyclopropan-1-carbonitril (33)

17.0g (57.0mmol) Säureamid 32 wurde in 125ml wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Kühlung innerhalb von 4min mit 19.0ml (190mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Nach 1min Rückfluß wurde auf Eis gegossen, der sich bildende Niederschlag abgenutscht und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 10.2g (64%), Schmp. 132-3°. - IR (KBr) : 3040, 3020, 2960, 2930, 2840, 2230, 1610, 1580, 1510, 1460, 1440, 1300, 1250, 1180, 1120, 1025, 840, 830, 810, 795, 760, 735. - ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7.0 (mc, 8H, Aromaten-H), 3.77 (s, 6H, Methyl-H), 2.5-3.05 (m, 2H, H² und H³, Cyclopropan-H), 1.96 (dd, J=8.5 bzw. 5.0Hz, 1H, H¹, Cyclopropan-H), siehe Abb. 26. - MS (70eV) : m/e = 279 (100%, M⁺), 264 (17%), 248 (17%), 121 (36%).

C₁₈H₁₇NO₂ (279.3) Ber. C 77.41 H 6.14 N 5.01 Gef. C 77.29
H 6.13 N 5.06

2,3-cis,trans-Bis-(p-[D₃] methoxyphenyl)-cyclopropan-1-carbonitril
([D₆] 33)

Zur Darstellung wurde zunächst [D₃] Methyl-phenylether in Analogie zu Lit. ¹¹⁵⁾ aus Phenol und [D₆] Dimethylsulfat hergestellt: Ausbeute 75%. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.1 (mc, Aromaten-H). Die weitere Umsetzung zu trans-Bis-(p-[D₃] methoxy)-stilben erfolgte nach Lit. ^{116), 117)}, Ausbeute 81%. - ¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 7.11 (mc, Aromaten-H und Vinyl-H). - MS (70eV) : m/e = 246 (100%, M⁺), 245 (5%). Anschließend wurde ganz analog zu Nitril 33 die deutelierte Verbindung [D₆] 33 synthetisiert, Ausbeute (von Stilben ausgehend) 34%. Schmp. 132°C - ¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 7.0 (mc, 8H, Aromaten-H), 2.5-3.0 (m, 2H, Cyclopropan-H), 1.96 (dd, J=8.5 bzw. 5.0 Hz, 1H, Cyclopropan-H). - MS (70eV) : m/e = 285 (33%, M⁺), 124 (100%).

c) 2,3-cis,trans-Diphenylcyclopropan-1-isonitril (38)

2,3-cis,trans-Diphenylcyclopropyl-1-amin (37)

2,3-cis,trans-Diphenylcyclopropan-1-carbonsäure (29) wurde nach Lit. ⁴⁴⁾ hergestellt. Schmp. 157-8°C (Lit. ⁴⁴⁾ 157-8°C).

Nach Kühlung auf 0°C wurde eine Lösung von 20.0g (90.4mmol) Säure 29 in 16ml Wasser und 130ml Aceton mit 14.8ml (105mmol) Triäthylamin in 180ml Aceton und anschließend mit 11.6ml (115mmol) Chlorameisensäureethylester in 50ml Aceton versetzt. Dann wurde unter guter Kühlung 9.0g (137mmol) Natriumazid in 32ml Wasser so zugetropft, daß die Temperatur auch weiter 0°C nicht überschritt. Nach 1 Stunde goß man auf Eis. Das kristalline Säureazid wurde mit Ether extrahiert, die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das zurückbleibende rote Öl wurde in 52ml absolutem Toluol aufgenommen und erwärmt. Bei ca. 65°C begann die N₂-Entwicklung. Schließlich wurde innerhalb von 10min auf 100°C gesteigert. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Toluol abgezogen und es hinterblieb das rohe Isocyanat als Öl.

Dieses wurde mit 94ml 20-proz. HCl versetzt und 6 Stunden bei 110° am Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen eluierte man mit Ether Verunreinigungen aus der Mischung. Anschließend wurde mit 40-proz. NaOH alkalisch gemacht und das so freigesetzte Amin mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknung der Etherphase wurde gasförmiges HCl eingeleitet, worauf das Hydrochlorid als schmutzig-weißer Niederschlag anfiel. Nach erneuten Freisetzen desamins mit Base konnte dies aus Ether/Petrolether (2:3) in der Kälte umkristallisiert werden, Ausbeute 52%, farblose Kristalle, Schmp. 55-6°C. - IR (KBr) 3450, 3090, 3060, 3030, 2945, 1600, 1495, 1450, 1420, 1365, 1115, 1075, 1030, 890, 885, 800, 745, 695. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.2 (mc, 10H, Aromaten-H), 2.8 (dd, J = 4.0 bzw. 8.0 Hz, 1H, Cyclopropan-H, ABX-Spektrum), 2.3 (mc, 2H, Cyclopropan-H, ABX-Spektrum). - MS (70eV) : m/e = 209 (100%, M⁺), 208 (85%), 180 (15%), 179 (18%), 178 (15%), 132 (39%).
C₁₅H₁₅N (209.3) Ber. C 86.08 H 7.22 N 6.69 Gef. C 86.32
H 7.34 N 6.62

2,3-cis,trans-Diphenylcyclopropan-1-isonitril (38)

3.50g (16.7mmol) Cyclopropylamin 37 wurde in 10ml Methylenchlorid gelöst, mit 1.3ml Chloroform, 50ml 50-proz. NaOH und 120mg Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt und 2h mit Hilfe eines Vibromischers behandelt. Nach der Phasentrennung mit Ether wurde mit verd. Schwefelsäure nicht umgesetztes Amin zurückgewonnen. Nach dem Abziehen des Ethers blieben 1.45g (6.63mmol) Isonitril 38 als Rohprodukt zurück (40%). Die Destillation bei 150° und 5·10⁻³ Torr lieferte nahezu farblose Kristalle, Ausbeute 950mg (26%), Schmp. 51-2°C. - IR (KBr) : 3080, 3060, 3015, 2140, 1590, 1495, 1450, 1110, 1100, 1050, 1030, 900, 760, 745, 695. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.2 (mc, 10H, Aromaten-H), 3.15 (dd, J = 4.5 bzw. 7.5Hz, 1H, Cyclopropan-H, ABX-Spektrum) 2.6 (mc, 2H, Cyclopropan-H, ABX-Spektrum). - MS (70eV) : m/e = 219 (100%, M⁺), 218 (79%).
C₁₆H₁₃N (219.3) Ber. C 87.64 H 5.98 N 6.39 Gef. C 87.39
H 5.98 N 6.70

C) Herstellung der 2-substituierten 1,3-Diphenyl-allylanionen
 (AA) mit Lithium als Gegenion : 1,3-Diphenyl-2-methyl-AA (3),
 1,3-Diphenyl-2-ethyl-AA (6), 1,3-Diphenyl-2-benzyl-AA (7),
 1,3-Diphenyl-2-isopropyl-AA (8), 1,3-Diphenyl-2-t-butyl-AA
 (10), 1,2,3-Triphenyl-AA (9), 1,3-Diphenyl-2-cyano-AA (4),
 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-2-cyano-AA (5) und 1,3-Diphenyl-2-
 aza-AA (11).

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ^1H -NMR-Untersuchungen.

16Omg Propen 24, 25, 19, 16 bzw. $[\text{D}_{10}]$ 16, 17 bzw. $[\text{D}_{10}]$ 17, 18
 bzw. $[\text{D}_{10}]$ 18 oder Cyclopropan 30, 33 bzw. Schiffsche Base 35 bzw.
 $[\text{D}_{10}]$ 35 wurden in 1ml $[\text{D}_8]$ THF gelöst. Im Falle der gewünschten
 Deprotonierung mit n-BuLi/TMEDA wurde noch mit 0.15ml (1.1Ommol)
 TMEDA versetzt. Diese Lösung spritzte man bei 0° (im Falle der
 Verwendung von t-Butyllithium bei -20°) auf die unter Hochvakuum
 stehende Base. Anschließend wurde Druckausgleich hergestellt,
 Details siehe Tabelle 7.

2-Lithiobenzyl-3-lithio-1,3-diphenyl-propen-(1) (Dianion 29) er-
 hielt man analog mit 16Omg (0.6Ommol) Propen 19 und 1.5Ommol
 n-BuLi (Lösungsmittel 1ml $[\text{D}_8]$ THF, 3 Stunden bei 20°C).

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für präperative Umsetzungen

Ganz analog zu 1. wurden für präperative Umsetzungen 10.0 mmol
 Propen bzw. Cyclopropan bzw. Schiffsche Base in 20ml THF gelöst.
 Diese Lösung wurde dann unter den gleichen Reaktionsbedingungen
 von Tabelle 7 mit 15.Ommol Base versetzt. Bei den Deprotonierun-
 gen mit n-BuLi/TMEDA erwies sich auch hier die Entfernung des
 Hexans (aus dem n-BuLi) im Hochvakuum als günstig, da sonst
 ein Zweiphasensystem auftrat.

Tabelle 7 : Reaktionsbedingungen zur Herstellung der subst. 1,3-Diphenyl-allylanionen für die ^1H -NMR-Untersuchung

R	Nr.	mmol	Base	Temp. (°C)	Zeit (h)
CH_3	<u>3</u>	1.10	n-BuLi	20	2
		1.20	LCIA	20	4
C_2H_5	<u>6</u>	1.10	n-BuLi	20	8
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	<u>7</u>	0.60	n-BuLi	20	4
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	<u>8</u>	1.20	n-BuLi		
			TMEDA	-10	24
			t-BuLi	-20	3
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<u>10</u>	1.20	n-BuLi		
			TMEDA	-10	48
C_6H_5	<u>9</u>	1.10	n-BuLi	20	0.5
		1.20	LCIA	20	2
N	<u>11</u>	1.10	n-BuLi	20	4
CN	<u>4</u>	1.20	LCIA	0	0.5
CN	<u>5</u>	1.20	LCIA	0	0.5

3. ^1H -NMR-Spektren der 1,3-Diphenylallylanionen in $[\text{D}_8]\text{THF}$.

Tabelle 8 faßt die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale der untersuchten Allylanionen zusammen, siehe Abschnitte I B)2. - B) 10.

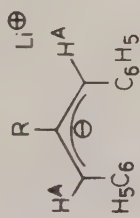
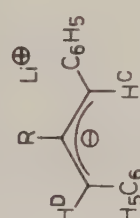
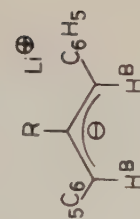
Tabelle 9 schließlich gibt die chemischen Verschiebungen der Allylwasserstoffsignale in den Konfigurationen endo,endo ; exo,-exo und endo,exo an.

Tabelle 8 : Chemische Verschiebungen (^1H -NMR-Signale) der untersuchten 1,3-Diphenyl-allylanionen in [D₈] THF (Gegenion Lithium)

$\text{H}_5\text{C}_6\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{X} \\ \diagdown \end{array} \text{CHC}_6\text{H}_5$	Nr.	Temp. (°C)	H^{m} und H^{o}	H^{p}	Allyl	Sonstige
$\text{X} = \text{C}-\text{CH}_3$	<u>3</u>	25	6.60 (mc)	5.92 (mc)	4.3-5.1	
$\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	<u>6</u>	25	6.60 (mc)	6.00 (mc)	4.4-5.1	2.38 (J=3.7Hz)
$\text{C}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	<u>7</u>	25	6.50 (mc)	6.00 (mc)	4.2-5.5	7.2 (mc) Aromaten-H 3.68 (s) Benzyl-H
$\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	<u>8</u>	30	6.50 (mc)	6.03 (mc)	4.90	
$\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<u>10</u>	30	6.50 - 7.00 und 5.80 - 6.15		5.10	
$\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>9</u>	76	6.50 (mc)	5.95 (mc)	4.75	7.4 (mc) meta-Protonen 7.1 (mc) ortho und para-Pr.
$\text{C}-\text{CN}$	<u>4</u>	25	6.90 (mc)	6.20 (mc)	4.53+5.31	
$\text{C}-\text{CN}^*$	<u>5</u>	20	6.60 (mc)	-	4.38+5.18	
N	<u>11</u>	30	6.75 (mc)	6.15 (mc)	6.60	

* an Stelle von C_6H_5 hier C_7H_9

Tabelle 9 : Chemische Verschiebungen der Allylwasserstoffe in den einzelnen Konfigurationen
(nicht eindeutige Zuordnungen sind mit Fragezeichen gekennzeichnet)

R	Nr.	Temp. (°C)			
CH ₃	<u>3</u>	-36	-	4.07 (s, H ^D)	5.36 (s, H ^C)
C ₂ H ₅	<u>6</u>	-63.5	4.86 (s, H ^A)	4.10 (s, H ^D)	5.30 (s, H ^C)
CH ₂ C ₆ H ₅	<u>7</u>	-57	4.70 (s, ?)	3.92 (s, H ^D)	5.40 (s, H ^C)
CH(CH ₃) ₂	<u>8</u>	-46	4.83 (s, H ^A)	4.30 (s, H ^D)	5.11 (s, H ^C)
C ₆ H ₅	<u>9</u>	-38	5.10 (s, H ^A)	4.13 (s, H ^D)	5.33 (s, H ^C)
C(CH ₃) ₃	<u>10</u>	-65	5.05 (s, H ^A)	-	-
CN	<u>4</u>	-28	5.08 (s, ?)	4.53 (s, H ^D)	5.31 (s, H ^C)
CN [*]	<u>5</u>	-34	4.91 (s, ?)	4.38 (s, H ^D)	5.10 (s, H ^C)

* an Stelle von C₆H₅ hier C₇H₇O

4. Protonierung bzw. Deuterierung der 2-substituierten 1,3-Di-phenylallylanionen

Die Allylanionlösungen 3 ($R = CH_3$), 6 ($R = C_2H_5$), 7 ($R = CH_2C_6H_5$), 8 ($R = CH(CH_3)_2$) und 9 ($R = C(CH_3)_3$) wurden mit Wasser bzw. D_2O bei $20^\circ C$ versetzt, mit Ether ausgeschüttelt, mehrmals gewaschen und nach Trocknung vom Ether befreit. Es hinterblieben die Propene 24, 25, 19, 16 und 17 in Ausbeuten um 95 Prozent. Laut Massenspektrum betrug der D-Einbau im Falle der Deuterierung mindestens 96%. An dieser Stelle sei auf Literaturangaben hingewiesen³⁰⁾, die besagen, daß der bei der Verwendung von LCIA oder LDIA als Base gefundene D-Gehalt nicht das Ausmaß der Anionbildung widerspiegelt, da bei der Deuterierung über Gleichgewichte mit dem Anion auch Protonen auf das Allylanion übertragen werden können.

Das cis/trans-Verhältnis (siehe I.B)2.-10.) konnte durch Integration der entsprechenden Benzyl- bzw. Vinylsignale ermittelt werden.

Die Protonierung des 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-2-cyanoallylanions (5) erfolgte auf verschiedene Weise: mit 10-proz. Essigsäure, mit Phosphatpuffer ($pH = 7$) oder mit Wasser. Nach der Aufnahme mit Ether, Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Abziehen des Ethers blieben neben dem Gemisch der Propene 34 polymere Anteile zurück (21-55%), die durch Chromatographie an Florisil mit Ether/ CCl_4 (1:4) entfernt wurden. Zieht man vom Eluat das Lösungsmittel ab, beobachtete man erneut Polymerenbildung. Ausbeute 19-41%. -

1H -NMR (CCl_4) : $\delta = 7.2$ (mc, 9H, Aromaten-H und Vinyl-H), 3,55 (mc, 8H, Methyl-H und Benzyl-H). - MS (70eV) : $m/e = 279$ (100%, M^+), 220 (50%), 208 (56%), 205 (78%), 168 (72%), 167 (83%).

Wegen der starken Polymerisationsneigung von 34 konnte eine Elementaranalyse nicht erhalten werden.

Zur Ermittlung des cis/trans-Verhältnisses von 34 wurde Allylanion [D_6] 5 hergestellt und mit CH_3CO_2D/D_2O (1:9) analog wie oben aufgearbeitet. 1H -NMR (CCl_4) von [D_7] 34 : $\delta = 7.2$ (mc, 9H, Aromaten-H und Vinyl-H), 3.60 (s, 0.5H, Benzyl-H), 3.46 (s, 0.5H, Benzyl-H). Die Integration der Benzylsignale bei $\delta = 3.46$ und 3.60 führte zu einem 50:50-Verhältnis (Fehler $\pm 5\%$) der Propene [D_7] 34.

5. Berechnung der Aktivierungsparameter der Allylisomerisierung ³³⁾

Mit Hilfe der ARRHENIUS-Gleichung (I) ließen sich die Aktivierungsenergie E_A und der Stoßfaktor $\log A$ ermitteln:

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_A}{4.576 \cdot T} \quad (\text{I})$$

E_A ist damit aus der Geradensteigung α im $\log k_1$ gegen $1/T$ -Diagramm nach Gleichung (II) zu erhalten:

$$E_A = -4.576 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{II})$$

$$E_A = -1.923 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{II})$$

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ und die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ließen sich aus der EYRING-Gleichung (III) berechnen:

$$\log \frac{k_1}{T} = \log \frac{K_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.576 \cdot T} \quad (\text{III})$$

K_B = Boltzmannkonstante und h = Plancksches Wirkungsquantum

Auftragung von $\log(k_1/T)$ gegen $1/T$ lieferte wieder eine Gerade mit der Steigung β , welche die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ enthält (Gleichung IV):

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot 10^{-3} \cdot \beta \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{IV})$$

$$\Delta H^\ddagger = -1.923 \cdot 10^{-2} \cdot \beta \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{IV})$$

Für die graphische Auftragung wurde ein Fehler bei k_1 von 15% und für die Temperatur von $\pm 2^\circ\text{C}$ herangezogen.

Dies soll am Beispiel des 1,3-Diphenyl-2-methyl-allylanions (3) exemplarisch vorgeführt werden. Die folgende Tabelle 10 gibt die aus der Linienformanalyse erhaltenen k_1 -Werte wieder (für die Isomerisierung der endo,exo-Konfiguration). Außerdem sind alle für die weitere Rechnung wichtigen Größen mitaufgeführt.

Tabelle 10 : Isomerisierungs-Geschwindigkeitskonstante k_1 in Abhängigkeit von der Temperatur

k_1 (s^{-1})	$\log k_1$	T (K)	$1/T \cdot 10^3$	$\log(k_1/T)$
0.75	-0.125	237	4.219	-2.499
1.6	0.204	245	4.081	-2.185
2.0	0.301	252.5	3.960	-2.101
3.1	0.491	258.5	3.868	-1.921
5.0	0.699	260.5	3.839	-1.717
6.0	0.778	263.5	3.795	-1.643
12.0	1.079	267	3.745	-1.347
22.0	1.342	271.5	3.683	-1.091
26.0	1.415	273.5	3.656	-1.022
35.0	1.544	278	3.597	-0.899
57.0	1.756	283	3.534	-0.696
90.0	1.954	288	3.472	-0.505
120.0	2.079	291	3.436	-0.385
200.0	2.301	295	3.389	-0.169

Analog wurden die Werte für $k_1^{+15\%}$ sowie für T^{+2} ermittelt. Die graphische Auftragung von $\log k_1$ gegen $1/T$ ergab eine Gerade, siehe Abb. 33, mit der Steigung α . Mit den angegebenen Fehlern erhielt man zusätzlich eine maximale bzw. minimale Steigung. Das führte gemäß (II) zu:

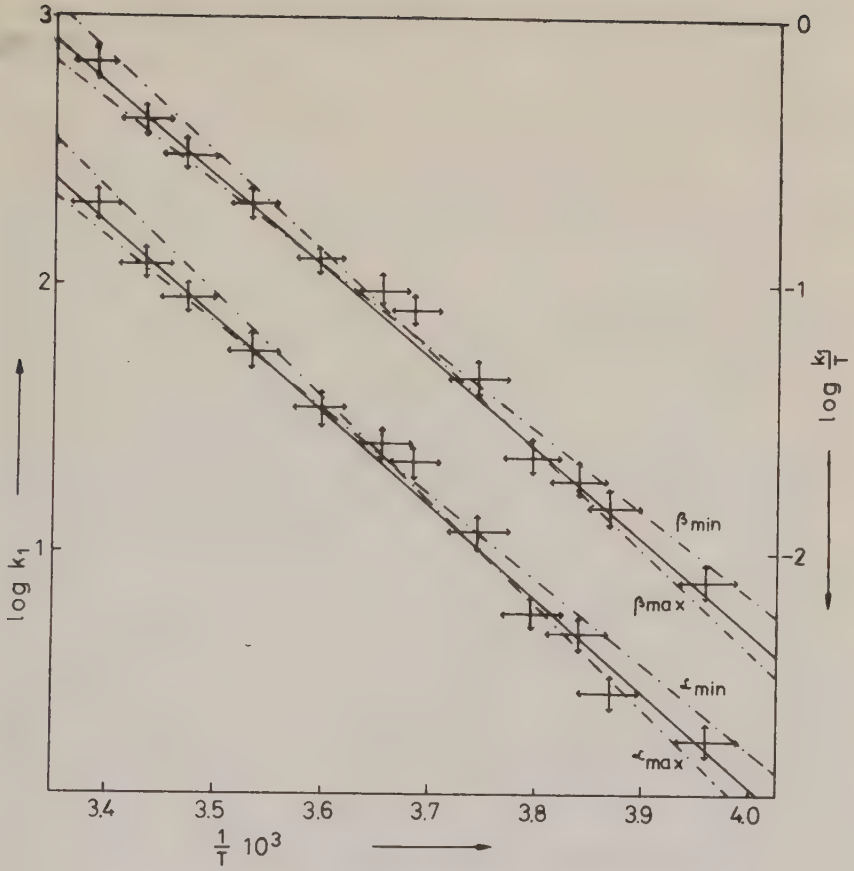


Abb. 33 : Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten k_1 , $\alpha \log k_1$ gegen $1/T$ und $\beta \log k_1/T$ gegen $1/T$

$$\begin{array}{lll} \alpha & = - 3.496 \cdot 10^{+3} & E_A = 16.0 \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \alpha_{\max} & = - 4.130 \cdot 10^{+3} & E_A^{\max} = 18.9 \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \alpha_{\min} & = - 2.906 \cdot 10^{+3} & E_A^{\min} = 13.3 \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

Die Aktivierungsenergie beträgt also $16.0 \pm 2.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ oder $67.2 \pm 12.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Entsprechend wurde $\Delta H^\ddagger$ aus der Steigung bei Auftragung von $\log k_1/T$ gegen $1/T$, siehe Abb. 33 sowie mit Gleichung (IV) ermittelt:

$$\begin{array}{lll} \beta & = - 3.387 \cdot 10^{+3} & \Delta H^\ddagger = 15.5 \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \beta_{\max} & = - 3.715 \cdot 10^{+3} & \Delta H_{\max}^\ddagger = 17.0 \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \beta_{\min} & = - 2.841 \cdot 10^{+3} & \Delta H_{\min}^\ddagger = 13.0 \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

Damit ergab sich:

$$\Delta H^\ddagger = 15.5 \pm 2.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ oder } 65.1 \pm 10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Umformung von Gleichung (III) lieferte Gleichung (V) zur Berechnung der Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$:

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 (\log k_1 - 10.32 - \log T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} \quad (\text{V})$$

Mit dem Wert von $15.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $65.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für $\Delta H^\ddagger$ erhielt man für $\Delta S^\ddagger$ den Wert $4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bzw. $17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Gleichzeitig lieferte der Fehler von $\Delta H^\ddagger$ auch den Fehler von $\Delta S^\ddagger$:

$$\Delta S^\ddagger = 4 \pm 9 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ bzw. } 17 \pm 38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Mittels Gleichung (I) ließ sich $\log A$ sowie dessen Fehler (durch Variation von E_A) ermitteln:

$$\log A = 14.1 \pm 2.0$$

Die freie Enthalpie der Aktivierung $\Delta G^\ddagger$ erhielt man schließlich nach Gleichung (VI):

$$\Delta G^\ddagger = -RT \cdot 2.303 \log \frac{k_1}{k_B} \frac{h}{T} \quad (\text{VI})$$

Mit dem $\log (k_1/T)$ -Wert bei 273.5K errechnet man:

$$\Delta G_{273.5}^\ddagger = 14.2 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ bzw. } 59.7 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ganz entsprechend wurden die Rotationsbarrieren der übrigen Allylanionen 4, 5, 6, 8 und 9 ermittelt.

6. Versuche zum Ionenpaarcharakter der untersuchten Allylanionen

1,3-Diphenyl-2-methyl-allylanion (3) und HMPT

160mg (0.77mmol) Propen 24 wurde in 1ml [D_8]THF gelöst und dann auf 1.10mmol n-BuLi, das von Hexan befreit war, gespritzt. Anschließend wurde noch mit 0.59g (3.3mmol) HMPT versetzt. Innerhalb der Fehlergrenzen ergaben sich beim Vergleich mit einer Probe ohne HMPT dieselben Abhängigkeiten der ^1H -NMR-Signale, siehe Abb. 4.

1,2,3-Triphenyl-allylanion (9) in Diethylether/HMPT

Ein Anion von Propen 18 konnte auch durch Umsetzung von 2.70g (10.0mmol) des Olefins mit 20.0mmol n-BuLi in 25ml Ether erhalten werden. Nach 16 Stunden ergab die Deuterierung der braunroten Lösung nämlich nach der Aufarbeitung Propen [D_1] 18. In diesem Lösungsmittel muß ein Benzylkontaktionenpaar vorliegen, da das ^1H -NMR-Spektrum der braunroten Lösung keinerlei Ähnlichkeit mit demjenigen des delokalisierten Allylanions 9 hat. In dieses kann es aber überführt werden, wenn man zu der braunroten Lösung 8.90g (50.0mmol) HMPT gibt; die Farbe ändert sich dabei sofort nach violett.

D) Umsetzungen von Cyclopropanen mit Stickstoffbasen

1. 2,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-1-cyano-cycloprop-1-yl-anion

Herstellung und Nachweis:

560mg (2.00mmol) cis,trans-33 in 20ml THF wurde bei -50°C mit 4.0 ml einer 1.0 M Lösung von LCIA oder LDIA in Ether versetzt, wobei eine rotviolette Farbe auftrat. Nach 5min lag quantitativ das Cyclopropylanion von 33 vor. Dies lehrte die Deuterierung bzw. die Methylierung bei -50°C .

Versetzte man mit 2.0ml $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$, so ergab sich sofortige Entfärbung. Nach Zugabe von Wasser wurde ausgeethert, die Etherphase gewaschen, getrocknet und schließlich das Lösungsmittel abrotiert. Es hinterblieb cis,trans [D_1] 33 in 94-proz. Ausbeute. Der D-Gehalt betrug $91 \pm 5\%$ an C^1 . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (siehe Abb. 26) : $\delta = 7.0$ (mc, 8H, Aromaten-H), 3.77 (s, 6H, Methoxy-H), 2.87 (d, J=8.5Hz, 1H, Cyclopropyl-H), 2.76 (d, J=8.5Hz, 1H, Cyclopropyl-H). - MS (70eV) : m/e = 280 (100%, M^+).

Die Methylierung mit 0.36ml (6.00mmol) Methyljodid war nach 10min beendet. Analoge Aufarbeitung wie im vorigen Falle lieferte 530mg (94%) 2,3-cis,trans-Bis-(p-methoxyphenyl)-1-methyl-cyclopropan-1-carbonitril (CH_3 -33), Kristalle aus Methanol, Schmp. $57-9^{\circ}$. - IR (KBr) : 3000, 2960, 2930, 2840, 2220, 1610, 1515, 1455, 1440, 1285, 1250, 1175, 1030, 835, 820, 790. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 7.1$ (mc, 8H, Aromaten-H), 3.8 (s, 6H, Methoxy-H), 3.10 (d, J=7.5Hz, 1H, Cyclopropan-H), 2.6 (d, J=7.5Hz, 1H, Cyclopropan-H), 1.2 (s, 3H, Methyl-H). - MS (70eV) m/e = 293 (100%, M^+), 278 (40%), 262 (20%), 170 (20%), 121 (40%). $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (293.4) Ber. C 77.71 H 6.53 N 4.78 Gef. C 77.62 H 6.59 N 4.54

Kinetik der Ringöffnung des Cyclopropylanions zum 1,3-Bis-(p-methoxyphenyl)-1-cyano-allylanion (5):

840mg (3.00mmol) Nitril 33 wurden in 60ml THF gelöst und auf -15.2°C mittels eines Kryostaten gekühlt. Dann wurde mit einer vorgekühlten Basenlösung aus 6.00mmol Methyllithium und Diisopropylamin in 5.7ml Ether versetzt. Innerhalb von 70min wurden nacheinander Proben mit einer vorgekühlten Pipette gezogen und jeweils mit Wasser protoniert.

Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde der Rückstand in jeweils 0.5ml CCl_4 gelöst und ins NMR-Rohr gefüllt. Dazu wurde ein abgeschmolzenes Schmelzpunktsrohr mit Cyclohexan/ CCl_4 (1:10) gegeben. Mit diesem Standard wurde mittels Integration die Abnahme der Cyclopropylkonzentration ermittelt. Dessen logarithmische Auftragung gegen die Zeit lieferte die Geschwindigkeitskonstante k_1 bei -15.2°C . Analog wurde dies bei -11.1 , -19.6 , -24.6 und -28.6°C wiederholt.

Analog zu C)5. konnten dann aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_1 die auf Seite 58 zusammengefaßten Daten ermittelt werden.

2. 2,3-cis,trans-Diphenyl-1-isonitril-1-lithio-cyclopropan (39)

720mg (3.30mmol) Isonitril 38 wurde in 25ml THF gelöst und bei -50°C mit 5.0mmol LDIA in 10ml THF versetzt. Es resultierte eine braune Lösung. Die Deuterierung mit D_2O nach 5min bei -50° ergab nach dem Aufarbeiten 680mg (94%) [D_1] 38 mit $95 \pm 5\%$ D-Einbau an C^1 . - IR (Film) : 2138 ($-\text{N}\equiv\text{C}$) . - ^1H -NMR (CCl_4) : $\delta = 7.2$ (mc, 10H, Aromaten-H), 2.84 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H, Cyclopropyl-H), 2.55 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H, Cyclopropyl-H). - MS (70eV) : $m/e = 220$ (100%, M^+).

Erwärmte man die Reaktionslösung vor der Deuterierung auf 20°C , so lieferte die Deuterierung nach 1h bei dieser Temperatur ebenfalls [D_1] 38 in 87-proz. Ausbeute.

Analoge Umsetzung mit 1.40ml (16.0mmol) Methyljodid der 1h bei 20° gehaltenen Anionlösung 39 führte nach 20min zur vollständigen Entfärbung der ursprünglich braunen Lösung. Nach dem anschließenden Versetzen mit Wasser und der Aufarbeitung hinterblieben 675mg (96%) eines bräunlichen Öles. Destillation bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr ergab farbloses Öl von Sdp. $130-5^\circ\text{C}$, Ausbeute 420mg (60%).

Dem ^1H -NMR zufolge betrug der Anteil von 2,3-cis,trans-diphenyl-1-methyl-cyclopropan-1-isonitril etwa $70 \pm 10\%$. ^1H -NMR (CCl_4) : $\delta = 7.18$ (mc, 10H, Aromaten-H), 3.0 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H, Cyclopropyl-H) 2.48 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H, Cyclopropyl-H), 1.28 (s, 3H, Methyl-H). MS (70eV) 233 (100%, M^+), 218 (35%), 206 (25%).

Zusätzlich waren noch folgende Signale im ^1H -NMR-Spektrum des Destillats zu finden: bei $\delta = 2.8$ (s, 2H, Cyclopropyl-H) und 2.28 (s, 3H, Methyl-H). Damit kann es sich wohl nur um isomerisiertes Isonitril handeln, bei dem die beiden Phenylringe cis zueinander stehen. Dimethyliertes Isonitril scheidet nämlich auf Grund des Massenspektrums aus.

E) Elektronentransfer-Reaktionen von 1,3-Diphenylallylanionen

1. 1,3-Diphenyl-1,2,3-trikalium-propan-tri-id (Trianion 49)
und 1,3-Dikalium-(2,2-dikaliumbenzyl)-propan-di-id (Tetra-
anion 50)

Herstellung:

2.30g (11.9mmol) 1,3-Diphenylpropen (26)¹¹⁸ wurde in 25ml THF gelöst und mit 15.4mmol n-BuLi versetzt. Nach 15min bei 20°C wurde 1.40g (36.0mmol) Kalium dazugegeben und etwa 20h gerührt. Dabei resultierte eine bräunliche Lösung aus Allylanion 2, Trianion 49 und Tetraanion 50, was die Protonierung bewies.

Protonierung:

Die Lösung wurde mittels Spritze vom Metallüberschuß abgezogen und auf Wasser gespritzt, ausgeethert, gewaschen und das LM abrotiert. Es resultierte 2.20g (96%) Rohprodukt. Behandlung dieses Öles mit 20ml Methanol lieferte 0.35g (15%) 2,3-Dibenzyl-1,4-diphenyl-butan (Dimeres 46), Schmp. 125-7°C (Lit.^{90), 91} keine Angaben). - IR (KBr) : 3080, 3040, 3020, 2930, 2870, 2860, 1600, 1580, 1495, 1455, 1365, 1085, 1070, 1050, 1030, 1020, 940, 915, 750, 745, 720, 700, 630. - ^1H -NMR (CCl_4) : $\delta = 6.95$ (mc, 2OH, Aromaten-H), 2.6 (mc, 8H, Benzyl-H), 2.0 (mc, 2H, Methin-H). - MS (70eV) : m/e = 390 (43%, M^+), 221 (40%), 207 (20%), 117 (27%), 91 (100%). $\text{C}_{30}\text{H}_{30}$ (390.6) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.43 H 7.54

Bezüglich der unabhängigen Synthese von 46 siehe Abschnitt F).

Die Mutterlauge enthielt laut Integration 30% Z/E-1,3-Diphenylpropen (26) und 55% 1,3-Diphenylpropan (45). Letzteres konnte bei 10^{-3} Torr und einer Badtemperatur von 90°C fast vollständig abgetrennt werden.

Alkan 45 ¹¹⁸⁾ wurde auch unabhängig aus 2.30g (11.9mmol) Propen 26 in 15ml Ethanol mittels katalytischer Hydrierung (0.15g Palladium auf Aktivkohle) hergestellt. Sdp. $68^{\circ}/10^{-3}$ Torr (Lit. ¹¹⁸⁾ $166-8^{\circ}/16$ Torr) . - IR (Film) : 3080, 3060, 3020, 2930, 2850, 1600, 1495, 1450, 1080, 1030, 740, 695. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ = 7.05 (s, 10H, Aromaten-H), 2.2 (mc, 6H, aliphatische H). - MS (70eV) : m/e = 196 (45%, M^+), 105 (40%), 92 (100%), 91 (57%).
 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ (196.3) Ber. C 91.79 H 8.21 Gef. C 91.83 H 8.11

Deuterierung:

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung mit D_2O (statt mit Wasser) ergab nach analoger Aufarbeitung Dimeres [D_4] 46 und Propan [D_3] 45 (sowie monodeuteriertes Propen 26)

[1,4-Dideutero-2,3-bis-(α -deuterobenzyl)]-2,3-dibenzyl-1,4-diphenyl-butan (Dimeres [D_4] 46):

IR (KBr) : 2150 (C-D). - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ = 6.95 (mc, 20H, Aromaten-H), 2.6 (mc, 4H, Benzyl-H), 2.0 (mc, 2H, Methin-H). - MS (70eV) : m/e = 394 (100%, M^+), 393 (6%, M^+-1)

[1,2,3-Trideutero]-1,3-diphenyl-propan ([D_3] 45):

IR (Film) : 2150 (C-D). - MS (70eV) : m/e = 199 (100%, M^+), 198 (13%, M^+-1).

Analog verlief die Umsetzung von 0.50g (2.58mmol) Propen 26 mit 3.50mmol n-BuLi und 1.00g (7.5mmol) Cäsium.

1,3,4,6-Tetraphenylhexan (Dimeres 47)

Das endständig verknüpfte Dimere 47 konnte durch Hydrierung aus dem Isomerengemisch der 1,3,4,6-Tetraphenylhexadiene-(1,5) ^{16), 77)} erhalten werden (Hydrierung in Ethanol mit Palladium/Aktivkohle). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ = 6.85 (mc, 20H, Aromaten-H), 2.7 (mc, 2H, Benzyl-H), 2.2 (mc, 8H, Benzyl-H und Methylen-H).

2. 1,2,3-Trialkali-1,2,3-triphenyl-propan-tri-id (Trianion 52)

a) Herstellung aus 1,2,3-Triphenylallylanion (9) und Metall

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2.70g (10.0mmol) Propen 18 wurde in 30ml THF oder Ether gelöst und mit 14.0mmol n-BuLi versetzt. Nach 10min bzw. 16h war die Deprotonierung beendet. Die tiefviolette (THF) bzw. braune (Ether) Lösung wurde nun mit 0.20g (28.8 mmol) Lithium oder 1.20g (30.7mmol) Kalium versetzt. Nach 20h war die quantitative Umsetzung zu Trianion 52 beendet. Es resultierte eine braune Lösung.

Im Falle von Cäsium wurde analog 0.68g (2.50mmol) Propen 18 in 10ml THF, 3.50mmol n-BuLi und 1.00g (7.50mmol) Metall verwendet. In diesem Falle resultierte eine schwarze Lösung.

b) Herstellung aus 1,2,3-Triphenylallylanion (9) und Alkali-Dihydronaphthalidlösung (Lithium, Natrium und Kalium als Gegenion)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 5.00mmol Allylanionlösung 9 in 15ml THF wurde mit 10.0mmol Naphthalidlösung bei 20°C umgesetzt. Dabei verschwand sofort die grüne Farbe des Radikalanions. Nach 30min bei 20°C wurde protoniert. Die Resultate sind in Tabelle 11 mit angegeben.

c) Herstellung aus 3-Methoxy-1,2,3-triphenyl-propen (54)

Synthese von 3-Methoxy-1,2,3-triphenyl-propen (54)

3-Brom-1,2,3-triphenyl-propen (53)

2.70g (10.0mmol) Propen 18 wurde in 25ml CCl₄ gelöst und mit 1.75 g (10.0mmol) N-Bromsuccinimid 10min bei 85°C gehalten. Anschließend wurde abfiltriert, CCl₄ abrotiert und der Rückstand aus Ether/Pentan (1:1) umkristallisiert, Ausbeute 1.50g (43%) farblose, licht- und wasserempfindliche Kristalle, Schmp. 62-5°C.

IR (KBr) : 3040, 3020, 1590, 1490, 1070, 1025, 980, 755, 740, 730, 695. -
 $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ = 7.0 (mc, 16H, Aromaten-H und Vinyl-H), 5.9 (s, 1H, Benzyl-H). - MS (70eV) : m/e = 268 (100%), 191 (10%).
 $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}$ (349.3) Ber. C 72.22 H 4.91 Gef. C 72.19 H 5.12

3-Methoxy-1,2,3-triphenyl-propen (54)

Kristallisation des vorigen Rohproduktes aus Methanol (statt Ether/Pentan) lieferte 2.20g (73%) Ether 54, Schmp. $92-3^\circ\text{C}$. -
IR (KBr) : 3080, 3060, 3020, 2980, 2940, 2920, 2900, 2840, 2820, 1600, 1570, 1490, 1450, 1440, 1340, 1185, 1105, 1080, 1070, 1045, 1030, 975, 920, 870, 820, 785, 765, 740, 700. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ = 6.9 (mc, 16H, Aromaten-H und Vinyl-H), 4.8 (s, 1H, Benzyl-H), 3.35 (s, 3H, Methyl-H). -
MS (70eV) : m/e = 300 (54%, M^+), 268 (29%), 191 (8%), 178 (10%), 121 (100%), 105 (14%).
 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ (300.4) Ber. C 87.96 H 6.71 Gef. C 87.75 H 6.81

Umsetzung des Methoxypropens 54 mit Metall

Allgemeine Vorschrift: 3.00g (10.0mmol) Ether 54 wurde in 30ml Lösungsmittel (THF, DME oder Ether) gelöst und mit Alkalimetall (30.0mmol) versetzt und bei 20°C etwa 20 Stunden gerührt. Auch bei diesen Umsetzungen war die Reaktion nach dieser Zeit beendet. (Zusammenfassung siehe Tabelle 11).

d) Umsetzungen des Trianions 52 ohne Elektronentransfer

Protonierung:

Die nach a), b) oder c) hergestellten Lösungen wurden mittels einer Spritze vom Metallüberschuß abgezogen und auf Wasser gespritzt. Nach Ausethern, Waschen, Trocknung und Entfernung des Ethers blieb 92-97% Rohprodukt übrig. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnten die Anteile bei den Umsetzungen ermittelt werden. Alle diese Versuche faßt Tabelle 11 zusammen.

Tabelle 11 : ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Anteile (%) an Propan 55 bzw. Propen 18 (Das Radikalanion des Naphthalins wird mit Naph. abgekürzt)

Ausgangssubstanz	Methode LM Reduk.Mittel		Propan <u>55</u>	Propen <u>18</u>
Allylanion (<u>9</u>)	a)	THF Li	100	-
	a)	THF Na	50-70	50-30
	a)	THF K	100	-
	a)	THF Cs	100	-
	b)	THF Naph. Li^+	70	30
	b)	THF Naph. Na^+	50	50
	b)	THF Naph. K^+	100	-
	a)	Et_2O Li	100	-
	a)	Et_2O Na	40	60
	a)	Et_2O K	100	-
	a)	Et_2O Cs	100	-
Methoxypropen (<u>54</u>)	c)	THF Li	100	-
	c)	THF Na	40	60
	c)	THF K	100	-
	c)	DME Li	100	-
	c)	DME Na	-	100
	c)	DME K	100	-
	c)	Et_2O Li	100	-
	c)	Et_2O Na	20-50	80-50
	c)	Et_2O K	-	-

(keine Etherspaltung)

1,2,3-Triphenylpropan (55)

Sdp. $140^{\circ}\text{C} / 10^{-3} \text{ Torr}$ (Lit.¹¹⁹ $225-30^{\circ}\text{C} / 10 \text{ Torr}$). - IR (Film) : 3080, 3060, 3020, 2920, 2945, 1940, 1870, 1800, 1745, 1600, 1580, 1490, 1450, 1175, 1150, 1070, 1030, 905, 760, 740, 730, 695, 595, 520. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), siehe Abb. 31 : $\delta = 6.95$ (mc, 15H, Aromaten-H), 2.90 (mc, 5H, Benzyl-H). - MS (70eV) : m/e = 272 (17%, M^+), 182 (83%), 181 (30%), 91 (100%).
 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40 Gef. C 92.83 H 7.33

Deuterierung:

Die Aufarbeitung mit D_2O an Stelle von Wasser ergab nach analoger Aufarbeitung [1,2,3-Trideuterol-1,2,3-triphenylpropan in 96-proz. Ausbeute. - IR (Film) : 2150 (C-D). - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), siehe Abb.31: $\delta = 6.95$ (mc, 15H, Aromaten-H), 2.9 (mc, 2H, Benzyl-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (H-entkoppelt in CDCl_3 , TMS) : 50.2 (t, J=18.0 Hz) sowie 41.8 (t, J=19.1Hz) für die aliphatischen ^{13}C -Signale. - MS (70eV) : m/e = 275 (100%, M^+), 274 (7%, M^+-1).

Methylierung mit Dimethylsulfat

Umsetzung von 10.0mmol Trianionlösung 52 (von Metall befreit) mit 2.80ml (30.0mmol) Dimethylsulfat bei -20°C lieferte nach wässrigem Aufarbeiten ein gelbes Öl, Ausbeute 2.83g (90%). Nach Chromatographie mit Pentan an Aluminiumoxidplatten fiel 3-Methyl-2,3,4-triphenyl-pentan (Propan 56) als farbloses, analysenreines Öl in 65% Ausbeute an. IR (Film) : 3080, 3060, 3020, 2980, 2930, 2880, 1600, 1495, 1450, 1375, 1075, 1060, 1030, 775, 760, 700. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), siehe Abb. 32 : $\delta = 6.9$ (mc, 15H, Aromaten-H), 2.9-4.0 (m, 2H, Benzyl-H), 1.05-1.70 (m, 9H, Methyl-H). - MS (70eV) : m/e = 314 (2%, M^+), 284 (25%), 209 (100%), 195 (12%), 179 (10%), 178 (10%), 131 (15%), 105 (35%), 91 (29%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}$ (314.5) Ber. C 91.67 H 8.33 Gef. C 91.42 H 8.10
 Propan 56 kann auch bei der Umsetzung von 2.84g (10.0mmol) 3-Methyl-1,2,3-triphenylpropen (57) mit 30.0mmol Lithium und anschließende Reaktion der vom Metall befreiten Lösung mit 2.80ml (30.0 mmol) Dimethylsulfat bei -20° und Protonierung erhalten werden.

e) Umsetzungen des Trianions 52 unter Elektronentransfer

Elektronentransfer auf Naphthalin

10.Ommol Trianionlösung 52 (Gegenion Lithium bzw. Kalium, Lösungsmittel THF) wurde mit 1.28g (10.Ommol) Naphthalin in 15ml THF bei 0°C versetzt. Die Lösung verfärbte sich dabei nach rot-violett. Nach 15min wurde mit Wasser protoniert und wie bereits geschildert aufgearbeitet. Im Falle von Lithium resultierte laut Integration ca. 45% Alken 18, mit Kalium dagegen ist der Anteil kleiner als 5%.

Elektronentransfer auf Methyljodid

Umsetzung von 10.Ommol Trianion 52 in THF mit 2.60ml (42.Ommol) Methyljodid bei Temperaturen zwischen -50°C und 20°C führte zur Entfärbung. Nach dem wäßrigen Aufarbeiten isolierte man 2.70g (95%) Öl. Kristallisation aus Methanol lieferte 1.60g (56%) 2-1,2-Diphenyl-3-methyl-3-phenyl-buten-(1) (Propen 57), die Zuordnung erfolgte in Analogie zu Tabelle 1. Schmp. 74-5°C. - IR (KBr): 3080, 3050, 3030, 2960, 2930, 2870, 1595, 1490, 1445, 1365, 1070, 1025, 1010, 920, 910, 870, 840, 770, 750, 730, 700. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.0 (mc, 15H, Aromaten-H), 6.4 (s, 1H, Vinyl-H), 3.85 (q, J=7.5Hz, 1H, Benzyl-H), 1.45 (d, J=7.5Hz, 3H, Methyl-H). - MS (70eV) : m/e = 284 (100%, M⁺), 269 (42%), 206 (27%), 191 (50%), 179 (50%), 178 (54%), 91 (27%). C₂₂H₂₀ (284.4) Ber. C 92.93 H 7.12 Gef. C 93.23 H 7.22

Säulenchromatographie der Mutterlauge an Kieselgel (Pentan als Lösungsmittel) lieferte das reine E-Isomere 57 als Öl. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 6.9 (mc, 15H, Aromaten-H), 6.6 (s, 1H, Vinyl-H), 4.55 (q, J=7.0Hz, 1H, Benzyl-H), 1.35 (d, J=7.0Hz, 3H, Methyl-H).

Bei dieser Chromatographie erhielt man auch eine Fraktion, die laut Massenspektrum trimethyliertes Propan 56 enthielt, der Anteil war aber höchstens 10%.

Propen 57 konnte auch unabhängig durch Umsetzung von 10.Ommol Allylanionlösung 9 (in THF) mit 1.3Oml (21.Ommol) Methyljodid bei 20°C oder 1.4Oml (15.Ommol) Dimethylsulfat als Z/E-Gemisch in 95% Ausbeute erhalten werden.

Elektronentransfer auf Trimethylchlorsilan (Me₃SiCl)

Umsetzung von 10.Ommol Trianionlösung 52 in THF mit 3.8Oml (30.O mmol) Me₃SiCl bei 20°C lieferte sofort eine violette Lösung; nach 15min wurde mit Wasser versetzt und aufgearbeitet. Man erhielt das cis/trans-Gemisch der Propene 18 in 85% Ausbeute.

Analoge Umsetzung mit 7.6ml (60.Ommol) Me₃SiCl lieferte ein Öl nach dem Aufarbeiten. Etwa 90% davon erwies sich als silyliertes Olefin 59, wobei die Kristallisation aus Methanol 2.1g (61%) Z-1.2-Diphenyl-3-phenyl-3-trimethylsilyl-propen (59) ergab, Zuordnung gemäß Tabelle 1. - Schmp. 58-9°C. - IR (KBr) : 3090, 3050, 3020, 2940, 1590, 1485, 1440, 1240, 1155, 1070, 1030, 1020, 920, 910, 890, 850, 835, 760, 750, 700, 690. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.05 (mc, 15H, Aromaten-H), 6.6 (s, 1H, Vinyl-H), 3.2 (s, 1H, Benzyl-H), 0.1 (s, 9H, Methyl-H). - MS (70eV) : m/e = 342 (71%, M⁺), 269 (13%), 268 (13%), 191 (21%), 73 (100%).

C₂₄H₂₆Si (342.6) Ber. C 84.15 H 7.65 Gef. C 84.36 H 7.74

Das E-Isomere 59 zeigte folgendes ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 7.15 (mc, 15H, Aromaten-H), 6.70 (s, 1H, Vinyl-H), 4.10 (s, 1H, Benzyl-H), -0.05 (s, 9H, Methyl-H).

Der Gesamtanteil von 59 betrug etwa 90% der Gesamtausbeute. Die Abtrennung von trisilyliertem Propan gelang nicht. Obwohl es im Massenspektrum des Rohproduktes Anhaltspunkte für das Vorliegen dieses Produktes gab, konnte weder durch Destillation (ca. 180°C bei 10⁻³ Torr) noch mit Säulen- oder mit Dünnschichtchromatographie ein analysenreines trisilyliertes Produkt erhalten werden.

Silyliertes Propen 59 wurde auch unabhängig aus 10.Ommol Allylanionlösung 9 (in THF) und 2.6Oml (20.Ommol) Me₃SiCl bei 30°C erhalten werden. (Protonierung nach 30min bei 30°C).

Die hier getroffene Zuordnung sowie die NMR-Daten sind mit denjenigen von MULVANEY ¹⁸⁾ nicht in Einklang.

Elektronentransfer auf Sauerstoff, Nitrobenzol und Jod

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10.0mmol Trianionlösung 52 in THF wurde bei der entsprechenden Temperatur mit dem Oxidationsmittel der Tabelle 12 umgesetzt (im Falle des Jods wurde eine Lösung in 20ml THF bereitet), 15min gerührt, anschließend mit Wasser behandelt, ausgeethert, gewaschen und aufgearbeitet. Die Gesamtausbeute betrug in allen Fällen zwischen 90-95 Prozent. Die einzelnen Anteile (Angaben in Prozent) an Dimeren 60, Propen 18 und Propan 55 wurden durch Integration der aliphatischen Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum erhalten, siehe Tabelle 12.

Tabelle 12 : Abhängigkeit der Produktverteilung bei der Oxidation des Trianions 52 mit verschiedenen Oxidationsmitteln

Menge	mmol	Oxid.Mittel	Temp.	Dimeres <u>60</u>	Propen <u>18</u>	Propan <u>55</u>
1000ml	44.6	Sauerstoff	20	95	-	-
1.23g	10.0	Nitrobenzol	-78	5	45	50
1.23g	10.0	Nitrobenzol	20	40	60	-
2.46g	20.0	Nitrobenzol	20	95	-	-
1.27g	5.0	Jod	20	-	56	44
2.54g	10.0	Jod	20	-	90	10
6.75g	20.0	Jod	20	95	-	-

Bezüglich der Charakterisierung des 1,2,3,4,5,6-Hexaphenyl-hexadiens-(1,5) (Dimeres 60) siehe Abschnitt 4. (Oxidationen von Allylanionen zu Allylradikalen)

3. 1,2,3-Trilithio-1,3-diphenyl-2-azapropan (Trianion 65) und N,N'-Dilithio-N,N'-di-(lithiobenzyl)-1,2-diphenyl-1,2-diaminoethan (dim. Tetraanion 66)

a) Herstellung

1.95g (10.0mmol) N-Benzylidenbenzylamin (35) wurde mit 15.0mmol n-BuLi bei 20°C deprotoniert. Nach 4 Stunden wurde mit 0.20g (28.8mmol) Lithium versetzt und etwa 20h gerührt. Es resultierte eine braune Lösung.

Ganz analog konnte mit 1.00g (25.6mmol) Kalium die entsprechende Kaliumverbindung als schwarze Lösung erhalten werden.

b) Protonierung bzw. Deuterierung der Reaktionslösung

Die so hergestellte Lösung wurde vom Metallüberschuß befreit und auf Wasser bzw. D₂O gegeben, mit Wasser versetzt, ausgeethert, gewaschen und aufgearbeitet. Es resultierte 1.85g (94%) fast farbloses Öl. Nach Kristallisation aus 25ml Methanol konnte 0.20g (10%) N,N'-Dibenzyl-1,2-diphenyl-1,2-diaminoethan (Dimeres 63) isoliert werden. Schmp. 148-50° (Lit.⁸⁵ 151-2). - IR (KBr): 3280, 3080, 3060, 3020, 2900, 2860, 1600, 1580, 1495, 1450, 1195, 1120, 1070, 1030, 855, 835, 755, 690. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.10 (mc, 2OH, Aromaten-H), 3.65 (s, 2H, Benzyl-H), 3.45 (s, 2H, Benzyl-H), 3.35 (s, 2H, Benzyl-H), 1.6 (s, 2H, NH).

Destillation des Rückstandes bei 10⁻³ Torr ergab Dibenzylamin (62) analysenrein in 80% Ausbeute. Es wurde ¹H-spektroskopisch identifiziert. ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.2 (s, 10H, Aromaten-H), 3.7 (s, 4H, Benzyl-H)

C₁₄H₁₅N (197.3) Ber. C 85.26 H 7.66 N 7.10 Gef. C 85.24
H 7.66 und N 6.78

Im Falle der Deuterierung resultierte analog Bis-[α-D₁-benzyl]-N,N'-dibenzyl-1,2-diphenyl-1,2-diaminoethan (Dimeres[D₂] 63) mit MS (70eV) : m/e = 394 (1%, M⁺), 197 (100%, M⁺/2) sowie Di-[benzyl-D₁]-amin ([D₂] 62) mit MS (70eV) : m/e = 199 (100%, M⁺).

4. Oxidation von 1,3-Diphenyl-2-isopropyl-AA (8), 1,3-Diphenyl-2-phenyl-AA (9), 1,3-Diphenyl-2-t-butyl-AA (10) und 1,3-Diphenyl-2-aza-AA (11)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10.0mmol Allylanionlösung 8, 9, 10 oder 11 in THF wurde mit 2.54g (10.0mmol) Jod in 20ml THF oder mit 1.23g (10.0mmol) Nitrobenzol bei 20°C versetzt, 5min gerührt und anschließend mit Wasser behandelt. Nach dem Ausethern und der Aufarbeitung resultierte ein Öl in 85-95% Ausbeute. Durch Kristallisation aus Methanol bzw. Ethanol gelang die Abtrennung von Diastereomeren bzw. Diastereomergemischen.

Charakterisierung der dimeren Propene:

2,5-Diisopropyl-1,3,4,6-tetraphenyl-hexadien-(1,5) (68)

Schmp. 214-30°C (Methanol). - IR (KBr) : 3060, 3020, 2960, 2930, 1595, 1570, 1490, 1460, 1450, 1440, 1380, 1360, 1100, 1065, 1030, 765, 755, 715, 695. - ¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 7.1 (mc, 22H, Aromaten-H und Vinyl-H), 4.1 bzw. 3.95 (s, 2H, Benzyl-H), 2.8 (s, 2H, Methylen-H), 0.6 (d, J=7.5Hz, 12H, Methyl-H). MS (70eV) : m/e = 470 (2%, M⁺), 235 (100%), 193 (19%), 157 (42%), 145 (10%), 115 (23%).
C₃₆H₃₈ (470.7) Ber. C 91.86 H 8.14 Gef. C 91.72 H 8.12

1,2,3,4,5,6-Hexaphenyl-hexadien-(1,5) (60)

Schmp. 185-7°C (Ethanol). - IR (KBr) : 3080, 3060, 3020, 1600, 1495, 1445, 1070, 1030, 920, 780, 750, 700. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 6.8 (mc, 32H, Aromaten-H und Vinyl-H), 4.35 (s, 2H, Benzyl-H). - MS (70eV) : m/e = 538 (2%, M⁺), 269 (100%), 191 (37%), 91 (27%).
C₄₂H₃₄ (538.7) Ber. C 93.64 H 6.36 Gef. C 93.53 H 6.36

2,5-Di-t-butyl-1,3,4,6-tetraphenyl-hexadien-(1,5) (Dimeres 72)

Schmp. 169-74°C (Ethanol). - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ = 7.0 (mc, 22H, Aromaten-H + Vinyl-H), 4.3-4.9 (m, 2H, Benzyl-H), 1.2, 1.05, 0.8, 0.65 (s, 18H, Methyl-H). - MS (70eV) : m/e = 498 (3%, M^+), 249 (100%), 193 (26%), 171 (18%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{42}$ (498.8) Ber. C 91.51 H 8.49 Gef. C 90.88 H 8.42

2,5-Diaza-1,3,4,6-tetraphenyl-hexadien-(1,5) (Dimeres 70)

Schmp. 169-71°C (Methanol). - IR (KBr) : 3080, 3060, 3030, 2850, 1640, 1580, 1490, 1450, 1370, 1310, 1250, 1215, 1160, 1075, 1025, 1000, 970, 910, 900, 870, 755, 745, 690, 685, 640. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ = 7.9 (s, 2H, Vinyl-H), 7.3 (mc, 20H, Aromaten-H), 4.75 (s, 2H, Benzyl-H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (388.5) Ber. C 86.56 H 6.23 N 7.21 Gef. C 86.63
H 6.22 N 7.03

F) Elektronentransferreaktionen von Olefinen

- a) Umsetzung von 1,3-Diphenylpropen (26), 1,3-Diphenyl-2-methylpropen (24), 1,3-Diphenyl-2-isopropylpropen (16), 1,3-Diphenyl-2-t-butylpropen (17) und 1,2,3-Triphenylpropen (18) mit Metall.

Allgemeine Vorschrift zur Reduktion von Olefinen:

10.0mmol Olefin wurde in 30ml THF gelöst und bei der entsprechenden Temperatur mit 30.0mmol Alkalimetall versetzt. Nach etwa 20h wurde die Lösung vom Metallüberschuß abgezogen und auf Wasser bzw. D_2O gegeben. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeethert, gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Es hinterblieb ca. 90 - 95% Rohprodukt. Die erhaltenen Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Neben den Prozentangaben an den einzelnen Produkten ist der im Falle der Deuterierung laut Massenspektrum gefundene D-Einbau mit angegeben.

Tabelle 13 : Produktabhängigkeit bei der Reduktion von Olefinen mit Alkalimetallen

Olefin	Metall Temp (°C)	Propen	(D)	Dimeres	(D)	Propan	(D)
R = H	<u>26</u>	-	-	100	<u>46</u>	2	-
	Li	-50	-	-	-	-	-
	Li	+20	<u>26</u>	1	<u>46</u>	0	-
	Na	+20	<u>26</u>	1	<u>46</u>	0	-
R = CH ₃	K	+20	<u>26</u>	1	<u>46</u>	0	-
			<u>26</u>	1	<u>46</u>	0	-
			<u>26</u>	1	<u>46</u>	0	-
			<u>26</u>	1	<u>46</u>	0	-
R = C ₆ H ₅	<u>24</u>	-	-	100	<u>85</u>	2	-
	Li	-50	-	-	-	-	-
	Li	+20	<u>24</u>	1	<u>85</u>	0	-
	Na	+20	<u>24</u>	1	<u>85</u>	0	-
R = i-C ₃ H ₇	K	+20	<u>24</u>	1	<u>85</u>	0	-
			<u>24</u>	1	<u>85</u>	0	-
			<u>24</u>	1	<u>85</u>	0	-
			<u>24</u>	1	<u>85</u>	0	-
R = t-C ₄ H ₉	<u>18</u>	-	-	-	-	-	-
	Li	+20	-	-	-	-	-
	Na	+20	-	-	-	-	-
	K	+20	-	-	-	-	-
R = i-C ₃ H ₇	<u>16</u>	30	<u>16</u>	1	-	-	100
	Li	+20	<u>16</u>	1	-	-	<u>55</u>
	K	-50	<u>16</u>	1	-	-	<u>55</u>
			<u>16</u>	1	-	-	<u>55</u>
R = t-C ₄ H ₉	<u>17</u>	-	-	-	-	-	60
	Li	-50	-	-	-	-	<u>86</u>
	Li	20	<u>17</u>	1	-	-	<u>86</u>
			<u>17</u>	1	-	-	<u>86</u>

a), b), c) : Bei der Reduktion mit Kalium auch höhere Anteile an D-Einbau. Dies ist aber auf die Folgereaktion der Benzylgruppe mit Kalium zurückzuführen.

(a) : ca. 10% D₁; b) : ca. 40% D₃; c) : ca. 70% D₂)

1,3-Diphenylpropen (26) und Metall

Bei der Reduktion mit Lithium bei -60° ergibt sich quantitativ Dimeres 46. Bezüglich der Charakterisierung siehe E11. (Seite 144)
Bei Deuterierung mit D_2O resultierte $[D_2]$ 46 .- MS (70eV) : m/e = 392 (100%, M^+), 391 (2%, M^+-1).

1,2,3-Triphenylpropen (18) und Metall

Charakterisierung von 1,2,3-Triphenylpropan (55) siehe Seite 149.
Die Deuterierung der Reaktionslösung lieferte [1,2-Dideutero]-1,2,3-triphenylpropan ($[D_2]$ 55). - IR (Film) : 2150 (C-D). - 1H -NMR (CCl_4) : δ = 6.95 (mc, 15H, Aromaten-H), 2.9 (s, 3H, Benzyl-H). MS (70eV) : m/e = 274 (100%, M^+), 273 (4%, M^+-1).

1,3-Diphenyl-2-methyl-propen (24) und Metall

2,2,3,3-Tetrabenzyl-butan (Dimeres 85)

Schmp. 172-4 (CCl_4). - IR (KBr) : 3080, 3060, 3020, 2980, 2950, 1595, 1495, 1450, 1390, 1380, 1180, 1080, 1030, 740, 700. - 1H -NMR ($CDCl_3$) : δ = 7.05 (mc, 20H, Aromaten-H), 2.9 (mc, 8H, Benzyl-H), 1.0 (s, 6H, Methyl-H). - MG-Bestimmung in $CHCl_3$: Gef. 416. - MS (70eV) : m/e = 418 (0.1%, M^+), 327 (19%), 249 (33%), 235 (21%), 181 (33%), 159 (42%), 145 (19%), 133 (58%), 131 (42%), 105 (100%).
 $C_{32}H_{34}$ (418.6) Ber. C 91.81 H 8.19 Gef. C 91.37 H 8.06

Die Deuterierung der Reaktionslösung lieferte [2,3-Bis-(Benzyl- D_1)]-2,2,3,3-tetrabenzylbutan ($[D_2]$ 85) im Falle der Reduktion mit Lithium bei $-50^{\circ}C$. - MS (70eV) : m/e = 420 (100%, M^+), 419 (4%, M^+-1).

1,3-Diphenyl-2-isopropylpropen (16) und Metall

2-Benzyl-3-methyl-1-phenyl-butan (86)

Sdp. 82°C / 10^{-3} Torr. - IR (Film) : 3080, 3060, 3020, 2950, 2930, 2870, 1600, 1490, 1450, 1380, 1365, 1075, 1060, 1030, 745, 720, 695. - ^1H -NMR (CCl_4) : δ = 7.05 (s, 10H, Aromaten-H), 2.5 (mc, 4H, Benzyl-H), 1.8 (mc, 2H, Methin-H), 0.9 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 6H, Methyl-H). - MS (70eV): m/e = 238 (18%, M^+), 147 (13%), 105 (17%), 92 (29%), 91 (100%). $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ (238.4) Ber. C 90.70 H 9.30 Gef. C 90.95 H 9.31

1,3-Diphenyl-2-t-butyl-propen (17) und Metall

2-Benzyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-butan (73)

Schmp. $53-4^{\circ}\text{C}$ (Methanol). - IR (KBr) : 3080, 3060, 3020, 2970, 1600, 1490, 1475, 1450, 1390, 1360, 1220, 1080, 1030, 740, 695. - ^1H -NMR (CCl_4) : δ = 7.0 (mc, 10H, Aromaten-H), 2.5 (mc, 5H, aliph. H), 0.95 (s, 9H, Methyl-H). - MS (70eV) : m/e = 252 (49%, M^+), 161 (11%), 160 (11%), 105 (53%), 92 (42%), 91 (100%). $\text{C}_{19}\text{H}_{24}$ (252.4) Ber. C 90.42 H 9.58 Gef. C 90.38 H 9.65

Die Propane 55, 86 und 73 wurden wie folgt auch unabhängig hergestellt: 10.0mmol Propen 18, 16 und 17 wurden in 20ml Ethanol gelöst und mit 0.2g Palladium auf Aktivkohle versetzt und hydriert. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert und das Ethanol abrotiert. Die Propane 55, 86 bzw. 73 fielen als farblose Öle an und wurden destilliert bzw. umkristallisiert. Ihre physikalischen Eigenschaften entsprachen exakt den oben beschriebenen.

b) Elektronentransfer-Reaktionen mit 1,1,3,3-Tetraphenylpropen

Propen 74 wurde nach Lit. ⁹²⁾ synthetisiert. Schmp. $127-8^{\circ}\text{C}$ (Lit. ⁹²⁾ 128°C).

Reduktionen von Propen 74 in homogener Phase mit Naphthalidlösung
(Gegenion Lithium, Natrium und Kalium, Lösungsmittel THF)

3.46g (10.0mmol) Propen 74 wurde in 20ml THF gelöst und bei 20°C mit 20.0mmol Naphthalidlösung versetzt. Dabei verschwand sofort die grüne Farbe des Naphthalinradikalanions und es bildete sich eine rotbraune Lösung. Nach 10min erfolgte Protonierung mit Wasser bzw. Deuterierung mit D₂O. Nach dem Ausetthern und dem üblichen Aufarbeiten isolierte man 70-80% (im Falle von Lithium und Natrium) bzw. 95% (für Kalium) an 1,1,2,3-Tetraphenylpropan 77. Kristalle aus Ethanol, Schmp. 78-80° (Lit. ⁹³⁾ 82-3°C). - IR (KBr) 3080, 3060, 3020, 2930, 2920, 2890, 1600, 1580, 1490, 1450, 1165, 1070, 1030, 910, 760, 740, 695. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.0 (mc, 2OH, Aromaten-H), 2.5 - 4.4 (m, 4H, aliph. H). - MS (70eV) : m/e = 348 (2%, M⁺), 179 (23%), 180 (42%), 167 (100%).

Im Falle der Deuterierung isolierte man analog [1,3-Dideutero]-1,1,2,3-tetraphenylpropan [D₂] 77. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.0 (mc, 2OH, Aromaten-H), 2.9 (mc, 1H, Benzyl-H), 3.6 (mc, 1H, Benzyl-H). - MS (70eV) : m/e = 350 (100%, M⁺), 349 (3%, M⁺-1).

Reduktionen von Propen 74 in heterogener Phase mit Metall

Versuchsablauf analog allgemeiner Vorschrift von F) a) der Seite 155 (THF bzw. Ether als Lösungsmittel).

Die Reduktion von Propen 74 mit Alkalimetallen in Lösungsmitteln wie THF oder Ether faßt Tabelle 14 zusammen. Alle Angaben sind wieder in Prozent (± 10%) gemacht, außerdem ist die Anzahl der bei der Deuterierung mit D₂O eingebauten D-Atome mit angegeben.

Charakterisierung der Produkte:

1,1,3,3-Tetraphenyl-propan (44)

Schmp. 139-40° (Lit. ¹²⁰⁾ 139°C). - IR (KBr) : 3080, 3060, 3020, 2940, 1595, 1490, 1445, 1025, 900, 780, 735, 725, 695. - ¹H-NMR (CCl₄) : δ = 7.05 (s, 2OH, Aromaten-H), 3.73 (t, J=7.2Hz, 2H, Benzyl-H), 2.7 (t, J=7.2Hz, 2H, Methylen-H). - MS (70eV) : m/e = 348 (22%, M⁺) 181 (11%), 167 (100%), 165 (15%), 152 (9%).

Tabelle 14 : Produktabhängigkeiten bei der Reduktion von 1,1,3,3-Tetraphenylpropen (74)
mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran bzw. in Diethylether

Metall LM	Temp. (°C)	Propan <u>44</u>	(D)	Propan <u>77</u>	(D)	Indan <u>79</u>	(D)	Indan <u>80</u>	(D)
Li	THF	-50	-	100	2	-	-	-	-
Li	THF	+20	-	70	2	-	-	30	1
Na	THF	-50	-	100	2	-	-	-	-
Na	THF	+20	-	-	-	-	-	100	1
K	THF	-50	-	100	2	-	-	-	-
K	THF	+20	100	2	-	-	-	-	-
Li	Et ₂ O	+20	-	-	-	80	1	20	1
Na	Et ₂ O	+20	keine Reaktion						
K	Et ₂ O	+20	30	2	70	2	-	-	-
Li	Et ₂ O(THF)*+20	-	-	-	-	20	1	80	1

* vor dem Aufarbeiten lh mit der gleichen Menge THF gerührt (Reduktion zunächst in Et₂O)

Bei der Deuterierung mit D_2O resultierte [1,3-Dideuterd]-1,1,3,3-tetraphenylpropan ($[D_2]_{44}$). - 1H -NMR (CCl_4) : $\delta = 7.05$ (s, 2OH, Aromaten-H), 2.7 (s, 2H, Methylen-H). - MS (70eV) : m/e = 350 (100%, M^+), 349 (4%, M^+-1).

trans,trans-1,2,3-Triphenyl-indan (80)

Schmp. $123-4^\circ C$ (Ethanol) (Lit.⁹⁵) $126^\circ C$. - IR (KBr) : 3080, 3060, 3020, 3000, 1900, 1870, 1600, 1495, 1470, 1450, 1170, 1160, 1075, 1030, 910, 770, 740, 695. - 1H -NMR (CCl_4) : $\delta = 7.05$ (mc, 19H, Aromaten-H), 4.5 (mc, 2H, Benzyl-H), 3.4 (mc, 1H, Benzyl-H). - ^{13}C -Spektrum (1H -entkoppelt in $CDCl_3$) zeigt im aliphatischen ^{13}C -Bereich zwei Signale bei $\delta = 67.68$ und 58.39 ppm. - MG-Bestimmung in Aceton: 346. - MS (70eV) : m/e = 346 (100%, M^+), 268 (66%), 255 (82%), 191 (12%), 179 (21%), 167 (42%), 165 (15%), 134 (15%).

$C_{27}H_{22}$ (346.5) Ber. C 93.60 H 6.40 Gef. C 93.78 H 6.45

Im Falle der Deuterierung resultierte [1-Deutero]-1,2,3-triphenyl-indan [D_1] 80. - 1H -NMR (CCl_4) : $\delta = 7.05$ (mc, 19H, Aromaten-H), 3.4 (d, $J=10.5$ Hz, 1H, Benzyl-H), 4.5 (d, $J=10.5$ Hz, 1H, Benzyl-H). - MS (70eV) : m/e = 347 (100%, M^+), 346 (1%, M^+-1).

cis,trans-1,2,3-Triphenyl-indan (79)

Schmp. $150-1^\circ$ (Methanol) (Lit.⁸¹) $151^\circ C$. - IR (KBr) : 3080, 3060, 3020, 2900, 1600, 1580, 1490, 1470, 1445, 1070, 1035, 760, 745, 695. - 1H -NMR (CCl_4) : $\delta = 6.8$ (mc, 19H, Aromaten-H), 4.6 (mc, 2H, Benzyl-H), 3.9 (mc, 1H, Benzyl-H). - ^{13}C -Spektrum (1H -entkoppelt in $CDCl_3$) zeigt im aliphatischen ^{13}C -Bereich drei ^{13}C -Signale bei 62.03, 55.99 und 54.02 ppm. - MG-Bestimmung in Aceton: 347. - MS (70eV) 346 (100%, M^+), 268 (59%), 255 (72%), 191 (10%), 179 (17%), 167 (10%), 134 (17%).

Die hier auf Grund der ^{13}C -Spektren getroffene Zuordnung ist mit der von MILLER⁹⁵) nicht in Einklang. Dessen Zuordnung auf Grund von chemischen Verschiebungen ist falsch.

Die Deuterierung lieferte wieder [1-Deutero]-1,2,3-Triphenyl-indan [D_1] 79 . - 1H -NMR (CCl_4) : δ = 6.8 (mc, 19H, Aromaten-H), 4.8 (d, $J=10.0$ Hz, 1H, Benzyl-H), 3.9 (d, $J=10.0$ Hz, 1H, Benzyl-H). - MS (70eV) : m/e = 347 (100%, M^+), 346 (2%, M^+-1).

Überführung des cis,trans-Triphenyl-indans (79) in das thermodynamisch stabilere trans,trans-Triphenyl-indan (80)

Behandelte man eine Reaktionslösung aus Propen 74 und Lithium in Ether nach 20h noch mit 30ml THF, rührte noch eine Stunde und arbeitete erst dann auf, so erhöhte sich der Anteil von Indan 80 auf etwa 80% (ohne diesen Zusatz an THF isoliert man nur 20% dieses Indans!), siehe Tabelle 14 letzte Zeile.

Damit ist Indan 80 das stabilste Isomer. Dies ist in Einklang mit Befunden von SCHLENK ⁸¹).

Zusammenfassung

1. 2-substituierte 1,3-Diphenyl-allylanionen (Gegenion Lithium) wurden in Tetrahydrofuran hergestellt und das Isomerengleichgewicht sowie die Isomerisierungsbarriere untersucht.
2. Wie die ^1H -NMR-Spektroskopie und die Protonierung zeigen, verschiebt sich das Gleichgewicht mit zunehmender Größe des Substituenten R an C^2 von der exo,exo-Form bei $\text{R} = \text{H}$ (2) zur endo,exo-Form bei $\text{R} = \text{CH}_3$ (3), $\text{R} = \text{CN}$ (4), $\text{R} = \text{CN}$ (5) ($\text{R}' = \text{OCH}_3$), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (6), $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (7) und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (9). Im Falle von $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ (8) überwiegt bereits das endo,endo-Isomere, während bei $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ (10) ausschließlich die endo,endo-Form vorliegt. Die Wechselwirkung der einzelnen Substituenten mit den Phenylgruppen erklärt die gefundenen Verhältnisse. Damit wurde hier erstmalig eine systematische Untersuchung im Allylsystem durchgeführt.
3. In den Fällen $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ (8), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (9) und $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ (10) sind bei Temperaturen unter -40°C Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen der ortho-Wasserstoffe im ^1H -NMR-Spektrum auf Grund der eingefrorenen Phenylrotation zu beobachten. Dies wurde mit Hilfe der deuterierten Allylanionen $[\text{D}_{10}]$ 10 bzw. $[\text{D}_2]$ 10 bewiesen.
4. Für die Allylanionen $\text{R} = \text{CH}_3$ (3), $\text{R} = \text{CN}$ (4), $\text{R} = \text{CN}$ (5) ($\text{R}' = \text{OCH}_3$), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (6), $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ (8) und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (9) konnten die Allylanion-Rotationsbarrieren durch Linienformanalyse mit Hilfe der Rechenprogramme DNMR 2 bzw. DNMR 5 aus den dynamischen ^1H -NMR-Spektren erhalten werden. Die für die Isomerverteilung verantwortliche Grundzustandsdestabilisierung ist im wesentlichen auch die Ursache dafür, daß bei steigender sterischer Beanspruchung durch R die Rotationsbarriere sinkt.
5. Mit Ausnahme des methoxysubstituierten Cyano-allylanions 5 liegen alle anderen überwiegend als solvensgetrennte Ionenpaare vor. Beweis dafür ist die Tatsache, daß praktisch keine Lösungsmittel- und Kationabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit gefunden wurde.

6. Für Allylanion 10 ($R = t\text{-C}_4\text{H}_9$) bzw. das 2-Aza-allylanion 11 kann spektroskopisch keine Rotationsbarriere gemessen werden, weil ein Isomer dominiert.

7. Im Vergleich zum 1,3-Diphenyl-allylanion (2) konnte die Rotationsbarriere des unsubstituierten, solvensgetrennten Allylanions mit $< 36 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $< 150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ abgeschätzt werden. Damit in guter Übereinstimmung sind die von Dr. WAGNER durchgeführten MO-Berechnungen.

8. Die grundsätzliche Schwierigkeit bei dem Nachweis der conrotatorischen Cyclopropylanion-Ringöffnung zeigt sich auch am Beispiel des Allylanions 5. Das ungünstige Verhältnis der Barrieren von Ringöffnung zu Allylrotation (die Rotation hat stets die geringere) verhindert den direkten Nachweis. Dies wurde durch MO-Berechnungen bestätigt.

9. Den Einfluß des Ionenpaarcharakters bei der Cyclopropylanion-Ringöffnung macht das 2,3-Diphenyl-1-isonitril-cyclopropylanion (39) deutlich, das selbst bei 20°C in Tetrahydrofuran (Gegenion Lithium) - im Gegensatz zum 2,3-Diphenyl-1-cyano-cyclopropylanion - keine Ringöffnung erfährt. Dies bedeutet aber, daß Anion 39 unter den genannten Bedingungen als Kontaktionenpaar vorliegen muß.

10. Allylanion 2 ($R = \text{H}$), 9 ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) und das 2-Aza-allylanion 11 lassen sich zu Trianionen 49, 52 bzw. 65 mittels Alkalimetallen reduzieren. Diese sind selbst mit Cäsium in Tetrahydrofuran bei 20°C stabil. Das Auftreten der Tetraanionen 50 ($R = \text{H}$) bzw. 66 (im Falle des Aza-systems) beweist den Einelektronen-Transfer über die Radikaldianionen(48 bzw. 64), welche dimerisieren.

11. Die Trianionen und die Tetraanionen lassen sich durch Protonierung und Deuterierung nachweisen. Das Trianion 52 ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) konnte mit Dimethylsulfat methyliert werden.

12. Das Trianion 52 ($R = C_6H_5$) liefert mit Methyljodid bzw. Trimethylchlorsilan Produkte, die durch Elektronentransfer entstanden sind. Dabei wurde zunächst das Trianion zum Allylanion (9) oxidiert, ehe dann Reaktion mit den Elektrophilen eintrat. Mit Sauerstoff, Jod und Nitrobenzol sind diese Oxidationen ebenfalls möglich.
13. Die Allylanionen 2 ($R = H$) und 9 ($R = C_6H_5$) stehen in Gegenwart von Alkalimetallen im Gleichgewicht mit ihren Radikaldianionen 48 bzw. 51 und Trianionen 49 und 52.
14. Die Einelektronen-Oxidation von Allylanionen führte zu Allylradikalen, die zu 1,5-Hexadien-Diastereomeren gemischt dimerisieren. Lediglich beim 2-t-Butyl-1,3-diphenyl-allylradikal (71) tritt auf Grund erhöhter Reaktivität auch Protonenabstraktion aus dem Lösungsmittel ein.
15. Zahlreiche Elektronentransferreaktionen auf substituierte Propene wurden in Abhängigkeit von Alkalimetall, Temperatur und Lösungsmittel untersucht. Obwohl hierzu noch weitere Untersuchungen notwendig sind, können folgende allgemeinen Schlüsse gezogen werden:
 - a) innerhalb der Reihe der Alkalimetalle weist Natrium in etherischen Lösungsmitteln das geringste Reduktionspotential auf.
 - b) Im Reaktionsverlauf eintretende Säure-Base-Gleichgewichte können im Falle von Lithium als Gegenion vielfach bei tiefen Temperaturen verhindert werden, bei Natrium- und Kaliumverbindungen dagegen nicht.
16. Wie kompliziert die Verhältnisse sein können, wurde am Beispiel des 1,1,3,3-Tetraphenylpropens (74) exemplarisch aufgezeigt. Neben dem bei der Reduktion mit Alkalimetall zu erwartenden Propan 44 findet man - je nach den Bedingungen - ein solches, bei dem Phenylwanderung eingetreten ist (77) sowie Produkte, die sich von intramolekularen Substitutionsreaktionen herleiten (Indane 79 und 80). Der Ionenpaarcharakter - die Ursache des unterschiedlichen Reaktionsverlaufes - konnte noch nicht in allen Einzelheiten geklärt werden.

Literaturverzeichnis

- 1) L.A.Fedorov, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Organometallic Allyl-Compounds", Russ. Chem. Rev. 39, 655 (1970).
- 2) a) J.Smid, "Die Struktur solvatisierter Ionenpaare", Angew. Chem. 84, 127 (1972).
b) H.F.Ebel, "Struktur und Reaktivität von Carbanionen und carbanionoiden Verbindungen", Fortschr. Chem. Forsch. 12, 387 (1969).
- 3) S.W.Staley, "Pericyclic Reactions of Carbanions", S.199ff, Eds. A.P.Marchand und R.E.Lehr, Academic Press, New York, 1977.
- 4) a) E.Grovenstein Jr. und R.E.Williamson, J. Am. Chem. Soc. 97, 646 (1975).
b) T.E.Hogen-Esch und J.Smid, J. Am. Chem. Soc. 88, 307 (1966).
c) J.B.Grutzner, J.M.Lawlor und J.M.Jackman, J. Am. Chem. Soc. 94, 2306 (1972).
- 5) a) H.O.House, A.V.Prabhu und W.V.Phillips, J. Org. Chem. 41, 1209 (1976).
b) E.S.Gore und H.S.Gutowsky, J. Phys. Chem. 73, 2515 (1969).
- 6) a) J.E.Nordlander und J.D.Roberts, J. Am. Chem. Soc. 81, 1769 (1959).
b) G.M.Whitesides, J.E.Nordlander und J.D.Roberts, J. Am. Chem. Soc. 84, 2010 (1962).
- 7) G.M.Whitesides, J.E.Nordlander und J.D.Roberts, Discussions Faraday Soc. 34, 185 (1962).
- 8) H.E.Zieger und J.D.Roberts, J. Org. Chem. 34, 1976 (1969).
- 9) K.-H.Thiele und J.Köhler, J. Organomet. Chem. 7, 365 (1967).
- 10) R.Benn, E.G.Hoffmann, H.Lehmkuhl und H.Nehl, J. Organomet. Chem. 146, 103 (1978).
- 11) P.West, J.I.Purmort und S.V.McKinley, J. Am. Chem. Soc. 90, 797 (1968).

- 12) T.B.Thompson und W.T.Ford, Abstracts, 170th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago 111., Aug. 1975 Organic Division paper No. 67.
- 13) M.Szwarc, "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", Wiley Interscience, Band I New York 1972, Band II New York 1974.
- 14) V.R.Sandel, S.V.McKinley und H.H.Freedman, J. Am. Chem. Soc. 90, 495 (1968).
- 15) J.W.Burley und R.N.Young, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 1843.
- 16) a) D.R.Schneider, Dissertation Universität München, 1977.
b) G.Boche und D.R.Schneider, Tetrahedron Lett. 40, 3657 (1976).
- 17) D.Martens, Dissertation Universität München, 1974.
- 18) J.E.Mulvaney und D.Savage, J. Org. Chem. 36, 2592 (1971).
- 19) Th.Kauffmann, Angew. Chem. 86, 715 (1974).
- 20) A.Klages, und S.Heilmann, Ber. Deut. Chem. Ges. 37, 1447 (1904).
- 21) A.Orechow und R.Grinberg, Chem. Zentralblatt, 1923, 1620.
- 22) M.Tiffeneau und J.Levy, Bull. Soc. Chim. Fr. 33, 759 (1923).
- 23) R.M.Caves, R.L.McLaughlin und P.H.Wise, J. Am. Chem. Soc. 76, 522 (1954).
- 24) Für die Analog-Vorschrift danke ich Herrn Dr. Mulzer, ähnliche Umsetzungen siehe P.E.Pfeffer, L.S.Silbert und J.M. Chirinko Jr., J. Org. Chem. 37, 451 (1972) und P.L.Creger J. Am. Chem. Soc. 92, 1397 (1970).
- 25) M.Conrad und C.A.Bischoff, Liebigs Ann. Chem. 204, 166 (1880).
- 26) R.Anschütz und W.Berns, Liebigs Ann. Chem. 261, 298 (1891).
- 27) J.Mulzer und G.Brüntrup, Angew. Chem. 89, 265 (1977).
- 28) W.T.Ford und M.Newcomb, J. Am. Chem. Soc. 95, 6277 (1973).
- 29) D.Seyferth und J.Fogel, J. Organomet. Chem. 6, 205 (1966).

- 30) M.W.Rathke und A.Lindert, J. Am. Chem. Soc. 93, 2318 (1971).
- 31) a) H.H.Freedman, V.R.Sandel, und B.P.Thill, J. Am. Chem. Soc. 89, 1762 (1967).
b) G.J.Heiszwolf und H.Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 1345 (1967).
c) siehe auch V.R.Sandel und H.H.Freedmann, J. Am. Chem. Soc. 85, 2328 (1963).
- 32) a) G.Binsch, "Topics in Stereochemistry", Eds. E.L.Elviel und N.L.Allinger, Vol.3, Interscience, 1968, Seite 97ff.
b) G.Binsch, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance", Eds. L.M.Jackman und F.A.Cotton, Academic Press, 1975, Seite 45ff.
- 33) A.A.Frost und R.G.Pearson, "Kinetics and Mechanism", Wiley, London, 1953.
- 34) H.S.Gutowsky und C.H.Holm, Chem. Phys. 25, 1228 (1956).
- 35) G.C.Greenacre und R.N.Young, J.Chem. Soc. Perkin Trans. II 1975, 1661.
- 36) a) A.Mannschreck und E.Ludger, Ber. Deut. Chem. Ges. 104, 228 (1971).
b) C.A.Cupas, J.M.Bollinger und M.Haslanger, J. Am. Chem. Soc. 90, 5502 (1968).
- 37) Darstellung analog zu Benzylchlorid, siehe G.Lock, Ber. Deut. Chem. Ges. 74, 1568 (1941).
- 38) D.J.Cram, C.K.Dalton und G.R.Knox, J. Am. Chem. Soc. 85, 1088 (1963).
- 39) "Organic Synthesis with Isotopes", Vol. II, Eds. A.Murray und D.L.Williams, Interscience Publishers, New York, 1958, Seite 1448.
- 40) a) R.G.Jones und H.Gilman, Org. Reactions 6, 339 (1961).
b) G.Wittig, U.Pockels und H.Dröge, Ber. Deut. Chem. Ges. 71, 1903 (1938).
- 41) D.W.Boerth und A.Streitwieser Jr., J. Am. Chem. Soc. 100, 750, (1978).
- 42) E.Heilbronner und H.Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung" Tabellen berechneter und experimenteller Größen, Verlag Chemie 1970.

- 43) a) R.B.Woodward und R.Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 395 (1965).
b) *ibid.* 87, 2046 (1965).
c) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- 44) J.K.Blatchford und M.Orchin, J. Org. Chem. 29, 839 (1964).
- 45) A.T.Mason und G.R.Winder, J. Chem. Soc. 65, 191 (1894).
- 46) Th.Kauffmann, K.Habersaat und E.Köppelmann, Angew. Chem. 84, 262 (1972).
- 47) O.Ermer und S.Lifson, Tetrahedron 30, 2425 (1974).
- 48) D.Mootz, Acta Crystallogr. B 24, 839 (1968).
- 49) G.Boche, D.Martens und H.-U.Wagner, J. Am. Chem. Soc. 98, 2668 (1976).
- 50) F.J.Kronzer und V.R.Sandel, J. Am. Chem. Soc. 94, 5750 (1972).
- 51) P.v.R.Schleyer, T.M.Su, M.Saunders und J.C.Rosenfeld, J. Am. Chem. Soc. 91, 5174 (1969) und N.C.Deno, R.C.Haddon und E.N.Nowak, J. Am. Chem. Soc. 92, 6691 (1970).
- 52) K.P.Butin, I.P.Beleskaya, A.N.Kashin und O.A.Reutov, J. Organomet. Chem. 10, 197 (1967).
- 53) G.Boche und D.Martens, Angew. Chem. 84, 768 (1972).
- 54) M.J.S.Dewar, H.Metiu, P.J.Student, A.Brown, R.C.Bingham, D.H.Lo, C.A.Ramsden, H.Kollmar, P.Weiner und P.K.Bischof, Program Nr. 279 Quantum Chemistry Program Exchange und W.H.Hehre, L.A.Lathan, R.Ditchfield, M.D.Newton und J.A.Pople, Program Nr. 236 Quantum Chemistry Program Exchange.
- 55) Vergl. auch a) L.Radom, P.C.Hariharan, J.A.Pople und P.v.R.Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 6531 (1973), b) W.Kutzelnigg Tetrahedron Lett. 1967, 4965, c) N.C.Baird, Tetrahedron 28, 2355 (1972), d) M.Shanshal, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, 335.
- 56) In Lit. 55)a) wird festgestellt, daß diese Ringöffnung "little or no activation energy" benötigt.

- 57) a) E.P.Kohler und J.B.Conant, J. Am. Chem. Soc. 39, 1404 (1917).
b) E.P.Kohler und P.Allen Jr., J. Am. Chem. Soc. 50, 884 (1928).
c) L.I.Smith und J.S.Showell, J. Org. Chem. 17, 827 (1952).
Hier ist allerdings offen, ob jeweils die Cyclopropylanion-zwischenstufe durchlaufen wird.
- 58) R.Huisgen und P.Eberhard, J. Am. Chem. Soc. 94, 1346 (1972).
- 59) G.Boche, K.Buckl, D.Martens, D.R.Schneider und H.-U. Wagner: an Chemische Berichte zur Veröffentlichung eingesandt.
- 60) M.P.Periasamy und H.M.Walborsky, J. Am. Chem. Soc. 99, 2631 (1977).
- 61) H.M.Walborsky und M.P.Periasamy, J. Am. Chem. Soc. 96, 3711 (1974).
- 62) J.Weinstock, J. Org. Chem. 26, 3511 (1961).
- 63) W.P.Weber, G.W.Gokel und I.K.Ugi, Angew. Chem. 84, 587 (1972)
- 64) J.F.Garst in "Free Radicals", Ed. J.K.Kochi, Vol.I, Wiley Interscience, New York, 1973, Vol. II, 1973.
- 65) H.O.House in "Modern Synthetic Reactions", Benjamin, New York, 1965, Kapitel 3, Seite 50ff.
- 66) J.F.Garst, Acc. Chem. Res. 4, 400 (1971).
- 67) C.F.Koelsch, J. Am. Chem. Soc. 79, 4439 (1957).
- 68) K.Ziegler und F.Thielmann, Ber. Deut. Chem. Ges. 56, 1740 (1923).
- 69) E.G.Janzen und J.G.Pacifici, J. Am. Chem. Soc. 87, 5504 (1965).
- 70) P.Dowd, J. Am. Chem. Soc. 87, 4968 (1965).
- 71) N.L.Bauld, J. Am. Chem. Soc. 86, 2305 (1964).
- 72) N.L.Bauld und J.H.Zoeller Jr., Tetrahedron Lett. 1967, 885.
- 73) Übersichtsartikel N.Kornblum, Angew. Chem. 87, 797 (1975).

- 74) a) J.K.Kim und J.F.Bunnett, J. Am. Chem. Soc. 92, 7463 (1970).
b) J.F.Bunnett, Acc. Chem. Res. 11, 413 (1978).
- 75) R.G.Charles, Org. Syn. Coll. Vol. 4, Seite 869 (1963).
- 76) D.Mc.Neil, B.R.Vogt, J.J.Sudol, S.Theodoropoulos, E.Hedaya J. Am. Chem. Soc. 96, 4673 (1974).
- 77) G.Boche und D.R.Schneider, Angew. Chem. 89, 907 (1977).
- 78) A.Claus und H.Mercklin, Ber. Deut. Chem. Ges. 18, 2932 (1885).
- 79) a) K.Hafner, S.Braun, T.Nakazawa und H.Tappe, Tetrahedron Lett. 1975, 3507.
b) A.Legendijk und M.Szwarc, J. Am. Chem. Soc. 93, 5359 (1971).
c) W.Schlenk und E.Marais, Ber. Deut. Chem. Ges. 47, 1664 (1914) und K.Ziegler und F.Thielmann, Ber. Deut. Chem. Soc. 56, 1740 (1923).
- 80) a) S.Bank und W.D.Closson, Tetrahedron Lett. 1965, 1349.
b) S.Bank und B.Bockrath, J. Am. Chem. Soc. 93, 430 (1971).
c) D.E.Paul, D.Lipkin und S.I.Weissman, J. Am. Chem. Soc. 78, 116 (1956).
- 81) W.Schlenk und E.Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 1 (1928).
- 82) J.F.Garst, J.T.Barbas und F.E.Barton II, J. Am. Chem. Soc. 90, 7159 (1968).
- 83) a) K.Schreiner, H.Oehling, H.E.Zieger und I.Angres, J. Am. Chem. Soc. 99, 2638 (1977).
b) H.E.Zieger, I.Angres und D.Mathisen, J. Am. Chem. Soc. 98, 2580 (1976).
- 84) J.H.Wagenknecht, J. Org. Chem. 42, 1836 (1977).
- 85) A.Padwa, W.Bergmark und D.Pashayan, J. Am. Chem. Soc. 91, 2653 (1969) bzw. F.Japp und M.Moir, J. Chem. Soc. 77, 608 (1900).
- 86) K.Watanabe, J.Yamauchi, H.Ohya-Nishiguchi, Y.Deguchi und H.Takaki, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 371 (1972).

- 87) G.Levin und W.A.Goddard III, J. Am. Chem. Soc. 97, 1649 (1975).
- 88) H.Gilman und J.C.Bailie, J.Am. Chem. Soc. 61, 731 (1939).
- 89) A.Cserhegyi, J.Jagur-Grodzinski und M.Szwarc, J. Am. Chem. Soc. 91, 1892 (1969).
- 90) J.W.Burley, R.Ife und R.N.Young, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 1256.
- 91) H.M.Parkes und R.N.Young, J. Chem. Soc. Perkin II, 1978, 249.
- 92) D.Vorländer und C.Siebert, Ber. Deut. Chem. Ges. 39, 1024 (1906).
- 93) Ch.R.Hauser, Ch.F.Hauser und Ph.J.Hamrick, J.Org. Chem. 23, 1713 (1958).
- 94) Übersichtsartikel E.Grovenstein Jr., Angew. Chem. 90, 317 (1978) und E.Grovenstein Jr., Adv. Organomet. Chem. 16, 7 (1971).
- 95) L.L.Miller und R.F.Boyer, J. Am. Chem. Soc. 93, 646 (1971).
- 96) E.Grovenstein Jr., J.A.Beres, Y.-M.Cheng und J.A.Pegolotti, J. Org. Chem. 37, 1281 (1972).
- 97) E.Grovenstein Jr. und L.P.Williams Jr., J. Am. Chem. Soc. 83, 412 (1961).
- 98) H.E.Zimmermann und A. Zweig, J. Am. Chem. Soc. 83, 1196 (1961).
- 99) a) E.Grovenstein Jr., S.Akabori und J.-U.Rhee, J. Am. Chem. Soc. 94, 4734 (1972).
b) E.Grovenstein Jr. und S.Akabori, J. Am. Chem. Soc. 97, 4620 (1975).
- 100) G.Levin, J.Jagur-Grodzinski und M.Szwarc, J. Am. Chem. Soc. 92, 2268 (1970).
- 101) a) H.F.Ebel in "Methoden der Org. Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Band 13/1, Seite 261ff, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1970.
b) Ch.B.Wooster und N.W.Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 52, 688 (1930).

- 102) D.Daley und A.G.Evans, J. Chem. Soc. B 1967, 418.
- 103) F.C.Leavitt, T.A.Manuel, F.Johnson, L.U.Matternas und D.S.Lehman, J. Am. Chem. Soc. 82, 5099 (1960).
- 104) L.I.Smith und H.H.Hoehn, J. Am. Chem. Soc. 63, 1184 (1941).
- 105) W.Schlenk und E.Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 71 (1928).
- 106) T.L.Brown, Pure Appl. Chem. 23, 447 (1970).
- 107) W.Bunge in "Methoden der Org. Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Band I/2, Seite 765ff, Thieme, Stuttgart, 1959.
- 108) A.Weissberger und E.S.Prokauer in "Organic Solvents", Band II, 3.Auflage von Techniques of Organic Chemistry, Interscience, New York, 1970.
- 109) W.Schlenk und T.Weickel, Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 1182 (1911).
- 110) H.Gilman und F.K.Cartledge, J. Organomet. Chem. 2, 447 (1964).
- 111) über die begrenzte Haltbarkeit siehe J.C.Carnahan Jr. und W.D.Closson, J. Org. Chem. 37, 4469 (1972).
- 112) L.Gattermann und Th.Wieland, "Die Praxis des organ. Chemikers", Seite 92, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1962.
- 113) K.A.W.Parry, P.J.Robinson, P.J.Sainsbury, M.J.Waller, J. Chem. Soc. B 1970, 700.
- 114) H.R.Ing und R.H.F.Manske, J.Chem. Soc. 1926, 2348.
- 115) C.Graebe, Liebigs Ann. Chem. 340, 204 (1905).
- 116) R.Wizinger und Y.Al-Attar, Helv. Chim. Acta 30, 189 (1947).
- 117) *ibid.* 46, 1286 (1963).
- 118) R.Stoermer und Cl.Thier, Ber. Deut. Chem. Ges. 58, 2607 (1925)
- 119) R.C.Fuson, J. Am. Chem. Soc. 48, 2937 (1926).

Lebenslauf

Am 26. Mai 1949 wurde ich als Sohn des Chemikers Franz Buckl und seiner Ehefrau Anna Buckl, geb. Bergmann, in München geboren. Dort besuchte ich von 1955 - 1959 die Volksschule, trat 1959 in das Max-Planck-Gymnasium über, das ich 1969 mit der Reifeprüfung verließ.

Von November 1969 bis Dezember 1970 leistete ich den Ersatzdienst ab.

Im Wintersemester 1970 begann ich das Studium der Chemie an der Universität in München, legte im Mai 1973 die Diplomvorprüfung und im April 1975 den mündlichen Teil der Diplomhauptprüfung ab.

Seit Juni 1975 arbeite ich unter Anleitung von Prof. Dr. G. Boche an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Von April 1976 bis Mai 1977 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt, seit Mai 1977 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt.

Seit Mai 1977 bin ich mit Rita Buckl, geb. Grandinger, verheiratet.

